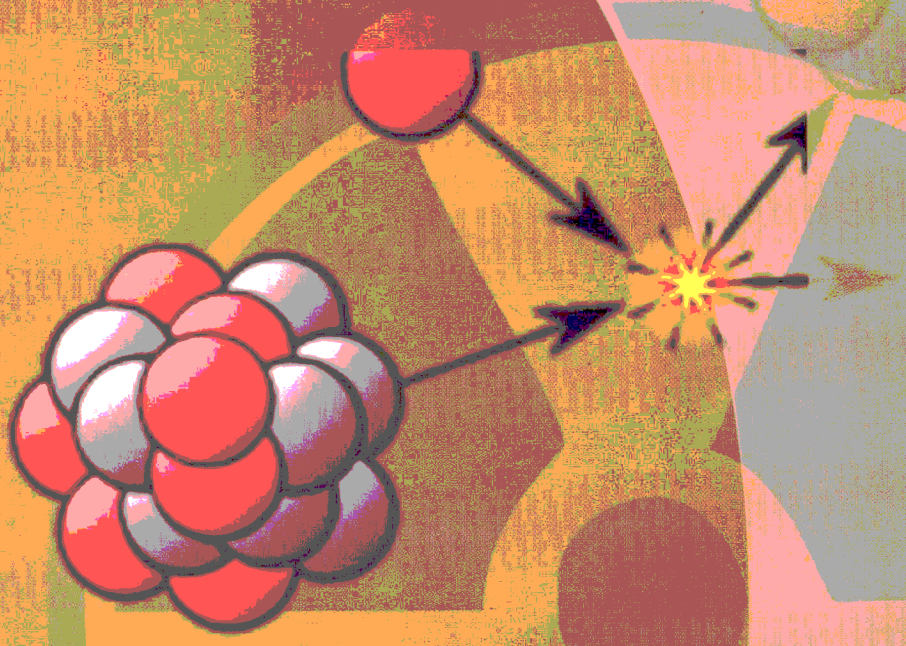
BÙI DUY CAM

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP

HÓA HỌC PHÓNG XẠ



TỦ SÁCH KHOA HỌC
MS: 219-KHTN-2017

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

BÙI DUY CAM

EBOOKBKMT.COM

HỖ TRỢ TÀI LIỆU HỌC TẬP

HÓA HỌC PHÓNG XẠ

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MỤC LỤC

Trang

Lời nói đầu 9

Chương 1. Phóng xạ và đồng vị phóng xạ 11

1.1. Hiện tượng phóng xạ tự nhiên 11

1.1.1. Lịch sử phát hiện ra hiện tượng phóng xạ 11

1.1.2. Một số khái niệm cơ bản 12

1.1.3. Đồng vị phóng xạ và nguyên tố phóng xạ 19

1.1.4. Khối lượng và năng lượng hạt nhân nguyên tử 20

1.2. Định luật phân rã phóng xạ 23

1.2.1. Biểu thức toán học của định luật phân rã phóng xạ 23

1.2.2. Hằng số phân rã phóng xạ 24

1.2.3. Chu kì bán rã và thời gian sống trung bình 24

1.2.4. Hoạt độ phóng xạ 26

1.3. Cân bằng phóng xạ 27

1.3.1. Khái niệm về cân bằng phóng xạ 27

1.3.2. Cân bằng phóng xạ thế kỷ 29

1.3.3. Cân bằng phóng xạ tạm thời 30

1.4. Các dạng phân rã phóng xạ 31

1.4.1. Phân rã anpha (α) 31

1.4.2. Phân rã bêta (β) 33

1.4.3. Phân rã gamma (γ) 36

1.4.4. Các phân rã khác 39

Chương 2. Tương tác của bức xạ hạt nhân với vật chất 41

2.1. Đặc điểm của quá trình hấp thụ năng lượng 42

2.2. Độ ion hóa riêng 46

2.3. Tương tác của hạt α và các hạt mang điện nặng với vật chất 48

2.4. Tương tác của bức xạ β với vật chất 50

2.5. Tương tác của tia γ với vật chất 55

2.6. Tương tác của nơtron với vật chất 62

2.6.1. Lịch sử phát hiện ra nơtron 62
2.6.2. Nguồn nơtron 62
2.6.3. Tương tác của nơtron với vật chất 63
2.7. Tác dụng hóa học của bức xạ hạt nhân với vật chất 65
2.7.1. Những biến đổi hóa học cơ bản 65
2.7.2. Đặc trưng định lượng của biến đổi hóa học dưới tác dụng của bức xạ hạt nhân 67
2.7.3. Tác dụng của bức xạ hạt nhân với kim loại 72
2.7.4. Tương tác của bức xạ hạt nhân với hợp chất vô cơ không kim loại 73
2.7.5. Tương tác của bức xạ hạt nhân với nước 74
2.7.6. Tương tác của bức xạ hạt nhân với dung dịch nước 78
2.7.7. Tác dụng của bức xạ hạt nhân với hợp chất hữu cơ 80
2.8. Tác dụng sinh học của bức xạ hạt nhân 85
2.8.1. Một số đại lượng đặc trưng cho tác dụng sinh học của bức xạ hạt nhân 85
2.8.2. Cơ chế tác dụng sinh học của bức xạ 87
2.8.3. Vấn đề an toàn phóng xạ. 89

Chương 3. Hiệu ứng đồng vị và phản ứng trao đổi đồng vị 93
3.1. Hiệu ứng đồng vị 93
3.1.1. Khái quát về hiệu ứng đồng vị 93
3.1.2. Hiệu ứng đồng vị trong nghiên cứu vật lý. 96
3.1.3. Hiệu ứng đồng vị trong nghiên cứu động học phản ứng. 97
3.1.4. Hiệu ứng đồng vị trong cân bằng hóa học 101
3.1.5. Ứng dụng hiệu ứng đồng vị để tách các đồng vị. 102
3.2. Phản ứng trao đổi đồng vị 103
3.2.1. Trao đổi đồng vị 103
3.2.2. Cơ chế của phản ứng trao đổi đồng vị. 104
3.2.3. Trao đổi đồng vị trong các hợp chất khác nhau 106
3.3. Nhiệt động học của phản ứng trao đổi đồng vị 108
3.3.1. Hằng số cân bằng, hệ số trao đổi và mức độ trao đổi. 108
3.3.2. Nhiệt động học của phản ứng trao đổi đồng vị đồng thể. 110

3.3.3. Nhiệt động học của phản ứng trao đổi đồng vị dị thể.....115
3.3.4. Ứng dụng của hiện tượng trao đổi đồng vị.....117

Chương 4. Điều chế và tách các đồng vị phóng xạ 121
4.1. Các phương pháp điều chế các đồng vị phóng xạ 121
4.2. Điều chế đồng vị phóng xạ bằng thực hiện phản ứng hạt nhân 122
4.2.1. Một số khái niệm về phản ứng hạt nhân.....122
4.2.2. Lựa chọn thiết bị.....125
4.2.3. Lựa chọn loại phản ứng hạt nhân.....126
4.2.4. Hiệu suất chiếu xạ.....127
4.2.5. Phản ứng bậc hai.....130
4.2.6. Bia hạt nhân.....135
4.2.7. Tách nguyên tử giật lùi 140
4.2.8. Phản ứng hạt nhân với nơtron 142
4.2.9. Phản ứng hạt nhân với các hạt mang điện. 146
4.3. Tách các đồng vị phóng xạ từ sản phẩm phân hạch của urani 147
4.3.1. Sự phân hạch hạt nhân.....147
4.3.2. Tách các sản phẩm phân hạch. 151
4.4. Tách và làm giàu các đồng vị phóng xạ bằng phương pháp đồng kết tủa 152
4.4.1. Trạng thái của đồng vị phóng xạ trong dung dịch siêu loãng.....152
4.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến trạng thái của đồng vị phóng xạ trong dung dịch.....153
4.4.3. Sự phân bố vi lượng các đồng vị phóng xạ giữa dung dịch và pha rắn. 155
4.4.4. Định luật đồng kết tủa.....160
4.5. Tách các đồng vị phóng xạ bằng phương pháp chiết dung môi 162
4.6. Tách các đồng vị phóng xạ bằng phương pháp hấp phụ 164

Chương 5. Hóa học nhiên liệu hạt nhân 167
5.1. Các đồng vị phóng xạ tự nhiên.....167
5.1.1. Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên 167
5.1.2. Các đồng vị phóng xạ là sản phẩm của phản ứng hạt nhân xảy ra trong tự nhiên 169

5.1.3. Các đồng vị phóng xạ là sản phẩm của các vụ nổ hạt nhân trong tự nhiên. 170
5.2. Urani và tính chất của urani 170
5.2.1. Lịch sử phát hiện ra urani 170
5.2.2. Tính chất lý học của urani 172
5.2.3. Đồng vị và tính chất hạt nhân của urani 173
5.2.4. Tính chất hóa học của urani 178
5.2.5. Các hợp chất của urani 179
5.2.6. Ion urani trong dung dịch 188
5.2.7. Sự tạo phức của urani 190
5.2.8. Một số hợp chất khác của urani trong công nghiệp hạt nhân 192
5.2.9. Urani trong chu trình nhiên liệu hạt nhân 194
5.3. Thori và tính chất hóa lý của thori 201
5.3.1. Lịch sử phát hiện và các đồng vị của thori 201
5.3.2. Tính chất vật lý của thori 202
5.3.3. Tính chất hóa học của thori 203
5.3.4. Các hợp chất của thori 204
5.3.5. Thori trong dung dịch và các muối của thori 205
5.3.6. Phức chất của thori. 206
5.3.7. Ứng dụng của thori 206
5.4. Plutoni 207
5.4.1. Lịch sử phát hiện 207
5.4.2. Các đồng vị plutoni và plutoni trong tự nhiên 207
5.4.3. Tính chất vật lý của plutoni 209
5.4.4. Tính chất hóa học của plutoni 209
5.4.5. Các hợp chất của plutoni 210
5.4.6. Plutoni trong dung dịch 212
5.4.7. Ứng dụng và điều chế plutoni 217
5.4.8. Chu trình nhiên liệu hạt nhân 219
5.5. Tách urani từ quặng 223
5.5.1. Xử lý quặng urani và thu hồi urani 223
5.5.2. Xử lý quặng thori và tách thori 227

5.6. Xử lý thanh nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng 231
5.6.1. Hòa tan thanh nhiên liệu 231
5.6.2. Thu hồi urani và plutoni 231
5.6.3. Thu hồi thori và tách ^{233}Pa, ^{233}U, các sản phẩm phân hạch....238
5.7. Xử lý chất thải phóng xạ 239
5.7.1. Xử lý khí thải phóng xạ. 239
5.7.2. Xử lý chất thải phóng xạ ở dạng lỏng 240
5.7.3. Xử lý chất thải phóng xạ dạng rắn: 242

Chương 6. Ứng dụng các đồng vị phóng xạ 243
6.1. Tổng hợp các hợp chất đánh dấu bằng đồng vị phóng xạ. 243
6.1.1. Lịch sử về phương pháp đánh dấu phóng xạ. 243
6.1.2. Chỉ thị phóng xạ và hợp chất đánh dấu....244
6.1.3. Phương pháp lựa chọn đồng vị làm chỉ thị phóng xạ. 247
6.1.4. Phương pháp tổng hợp các hợp chất đánh dấu 259
6.1.5. Vị trí gắn các nguyên tử phóng xạ trong phân tử. 254
6.2. Phương pháp điều chế một số đồng vị được dùng làm chỉ thị phóng xạ 257
6.2.1. Tách các đồng vị phóng xạ từ các dãy phóng xạ. 258
6.2.2. Điều chế các đồng vị phóng xạ nhân tạo 259
6.3. Ứng dụng đồng vị phóng xạ trong nghiên cứu hóa học 264
6.3.1. Quan niệm nhiệt động học về phân loại các phương pháp chỉ thị phóng xạ. 264
6.3.2. Phân loại các phương pháp chỉ thị phóng xạ. 267
6.3.3. Xác định diện tích bề mặt của chất rắn. 268
6.3.4. Xác định độ tan của các chất khó tan....270
6.3.5. Phương pháp chuẩn độ phóng xạ. 272
6.3.6. Phương pháp phân tích pha loãng đồng vị phóng xạ. 276
6.4. Phương pháp phân tích phóng xạ dựa trên tương tác của bức xạ với vật chất 280
6.4.1. Nguyên tắc chung. 280
6.4.2. Phương pháp phân tích kích hoạt nơtron. 282

6.5. Ứng dụng đồng vị phóng xạ trong công nghiệp 286
6.5.1. Nguyên tắc, phân loại và độ nhạy của kỹ thuật chỉ thị phóng xạ ... 287
6.5.2. Đồng vị phóng xạ dùng làm chất đánh dấu trong nghiên cứu lượng vết công nghiệp 288
6.5.3. Phương pháp phát hiện lỗ thủng 289
6.5.4. Phương pháp xác định tốc độ dòng chảy 291

Tài liệu tham khảo 295

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học phóng xạ và vật lý hạt nhân được xem như là hai lĩnh vực khoa học sinh đôi sau khi các nhà khoa học phát hiện ra hiện tượng phân rã phóng xạ tự nhiên vào năm 1896. Kể từ đó, hóa học phóng xạ đã có những bước phát triển mạnh mẽ cả về lý thuyết lẫn ứng dụng thực tiễn. Cùng với sự phát triển chung của các chuyên ngành hóa học, ở nước ta môn "Hóa học phóng xạ" lần đầu tiên được tổ chức giảng dạy cho sinh viên hệ đại học chính quy tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội vào năm 1979 (nay là Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội) và tiếp sau đó là ở một số trường đại học khác trên cả nước.

Giáo trình "Hóa học phóng xạ" này được biên soạn theo chương trình đào tạo cao học ngành Hóa học của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, nhằm cung cấp cho người đọc những kiến thức cơ bản về lĩnh vực hóa học phóng xạ, nội dung giáo trình được trình bày trong 6 chương gồm những vấn đề chính sau đây: Phóng xạ và đồng vị phóng xạ, tương tác của bức xạ hạt nhân với vật chất, hiệu ứng đồng vị và phản ứng trao đổi đồng vị, điều chế và tách các đồng vị phóng xạ, hóa học nhiên liệu hạt nhân, ứng dụng các đồng vị phóng xạ. Những điểm đặc biệt của dung dịch phóng xạ, độ độc phóng xạ và hóa phóng xạ môi trường cũng được đề cập ở các phần có liên quan.

Tác giả hy vọng cuốn sách sẽ đáp ứng được yêu cầu của học viên sau đại học và sinh viên ngành hóa học cũng như của các cán bộ làm việc trong lĩnh vực khoa học có liên quan.

Trong quá trình biên soạn, tác giả đã cố gắng kết hợp kiến thức tích lũy được trong thời gian giảng dạy với các tài liệu tham khảo đã xuất bản trong những năm gần đây. Mặc dù vậy, không thể tránh khỏi có những sai sót. Tác giả xin chân thành cảm ơn các nhà khoa học, các đồng nghiệp đã giúp đỡ, góp ý trong quá trình biên soạn và rất mong tiếp tục nhận được ý kiến đóng góp của bạn đọc để cuốn sách ngày càng hoàn thiện hơn.

Bùi Duy Cam

Chương 1

PHÓNG XẠ VÀ ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ

1.1. HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN

1.1.1. Lịch sử phát hiện ra hiện tượng phóng xạ

Năm 1895, W. Rocntgen đã phát hiện ra hiện tượng khi electron tương tác với thành phía trong của bình thủy tinh đã hút chân không thì phát ra bức xạ nhìn thấy được (bức xạ huỳnh quang). Bức xạ này sau đó được gọi là tia X. Năm 1896, trong khi nghiên cứu để tìm hiểu bản chất của tia X, nhà vật lý người Pháp Henri Becquerel ngẫu nhiên phát hiện ra hiện tượng kính ảnh bị hóa đen khi tiếp xúc với quặng Urani mặc dù kính ảnh không bị chiếu sáng. Bức xạ này được gọi là tia Urani (hoặc tia Becquerel), sau đó được gọi là tia phóng xạ. Những nghiên cứu tiếp theo của Marie Curie đã cho thấy khả năng phát tia phóng xạ của tất cả các hợp chất của urani và thori không phụ thuộc vào thành phần hóa học của muối. Như vậy, việc phát ra tia phóng xạ là đặc tính riêng của nguyên tố urani và thori. Bà đã kết luận: "Cường độ bức xạ được phát ra tỷ lệ với nồng độ của nguyên tố trong khoáng vật chứ không phụ thuộc vào bản chất của hợp chất chứa nguyên tố đó". Quá trình này không phụ thuộc áp suất, nhiệt độ hay các điều kiện vật lý, hóa học nào khác. Bà Marie Curie cũng đã phát hiện ra một số khoáng vật của urani có khả năng phát ra tia phóng xạ còn lớn hơn cả kim loại urani tinh khiết (ví dụ như quặng pitchblende). Điều này chứng tỏ trong những quặng đó có chứa một hay một số nguyên tố có tính phóng xạ cao hơn urani mà chưa được biết. Bà và chồng là Pierre Curie bắt tay vào việc tách các nguyên tố phóng xạ có trong quặng pitchblende và đo hoạt tính phóng xạ của dung dịch và của chất kết tủa sau mỗi giai đoạn tách bằng phương pháp kết tủa. Qua nhiều tháng làm việc vất vả, ông bà đã tách được hai mẫu chất có hoạt tính phóng xạ cao gấp hơn 400 lần so với urani, trong đó một mẫu tạo kết tủa cùng với bismut và một mẫu tạo kết tủa cùng với kim loại kiềm thổ.

Bằng phương pháp phân tích hóa học và phân tích quang phổ, Marie Curie khẳng định những mẫu chất đó chứa hai nguyên tố mới chưa biết. Một nguyên tố được bà đặt tên là poloni để ghi nhớ đất nước Balan của bà, còn nguyên tố kia được đặt tên là radi. Poloni (kí hiệu là Po, Z = 84) là nguyên tố nặng nhất trong nhóm VIA đứng sau nguyên tố bismut trong chu kỳ 6. Radi (kí hiệu Ra, Z = 88) là kim loại kiềm thổ nặng nhất đứng dưới nguyên tố bari ở trong nhóm IIA.

Để chứng minh hai nguyên tố này là mới, Marie Curie đã xử lý một lượng rất lớn quặng pitchblende để tách ra các nguyên tố này. Sau 4 năm làm việc, vào năm 1902 bà đã tách ra được 0,1 gam radi clorua tinh khiết từ hơn một tấn bã quặng pitchblende (sau khi đã tách urani).

Năm 1903, Rutherford và Sodi đưa ra kết luận về hiện tượng phóng xạ: Sự phóng xạ là quá trình các nguyên tử của một nguyên tố phóng xạ tự biến đổi thành các nguyên tử của một nguyên tố khác kèm theo phát ra các tia phóng xạ (hay còn gọi là bức xạ hạt nhân).

Năm 1911, Rutherford đã đưa ra khái niệm hạt nhân nguyên tử trong cấu trúc nguyên tử.

Việc phát hiện ra hiện tượng phóng xạ đã được so sánh ngang với việc tìm ra lửa của người nguyên thủy. Kể từ thời điểm đó, hai ngành khoa học mới dần dần được hình thành và phát triển là *Vật lý hạt nhân* và *Hóa học phóng xạ*.

1.1.2. Một số khái niệm cơ bản

a) Ngành hóa học phóng xạ

Năm 1910, lần đầu tiên A. G. W. Cameron đã đưa ra định nghĩa về ngành hóa học phóng xạ. Theo đó, hóa học phóng xạ là một ngành khoa học nghiên cứu về bản chất và đặc tính của các nguyên tố phóng xạ và các sản phẩm phân rã của chúng. Dần dần, khái niệm này đã được hoàn thiện như sau:

Hóa học phóng xạ là ngành hóa học nghiên cứu về các đồng vị, nguyên tố và các chất có tính phóng xạ, nghiên cứu các định luật về tính chất hóa lý của chúng, nghiên cứu về hóa học chuyển dịch hạt nhân và các quá trình hóa lý có liên quan.

Hóa học phóng xạ được chia thành 4 lĩnh vực chính: hóa phóng xạ đại cương, hóa học các chuyển dịch hạt nhân, hóa học các nguyên tố phóng xạ và hóa học phóng xạ ứng dụng.

Hóa phóng xạ đại cương: Đây là lĩnh vực nghiên cứu các định luật có liên quan đến tính chất hóa lý của các đồng vị và các nguyên tố phóng xạ. Các nguyên tố phóng xạ cũng như các đồng vị phóng xạ được sử dụng thường ở lượng rất nhỏ (không thể cân để xác định khối lượng). Ví dụ lượng các nguyên tố phóng xạ ở trong tự nhiên thường rất nhỏ và chiếm tỉ lệ % rất thấp so với vỏ Trái Đất:

Ra (tổng số): 10^{-10}%; Pu (tổng số): 10^{-18}%.

Các đồng vị phóng xạ được điều chế bằng phương pháp chiếu xạ có nồng độ khoảng 10^{-8}% ÷ 10^{-12}%. Nồng độ của các dung dịch chứa đồng vị phóng xạ thường có giá trị rất nhỏ (dung dịch siêu loãng). Vì vậy, các tính chất hóa học có thể sẽ khác với hệ có nồng độ đủ lớn. Đây cũng chính là lý do cần phải có một phương pháp nghiên cứu đặc biệt.

Hóa học các chuyển dịch hạt nhân: Đây là lĩnh vực nghiên cứu phản ứng của các nguyên tử được sinh ra do sự chuyển dịch hạt nhân. Đó là các "nguyên tử nóng" - sản phẩm của phản ứng hạt nhân. Lĩnh vực này còn nghiên cứu phương pháp điều chế, làm giàu, tách các đồng vị phóng xạ và những thay đổi về mặt hóa học do sự chiếu xạ tự nhiên.

Hóa học các nguyên tố phóng xạ: Lĩnh vực này nghiên cứu hóa học các nguyên tố tecneti, prometi, astatin, urani, thori và các sản phẩm phân rã của chúng; nghiên cứu về công nghệ điều chế nhiên liệu hạt nhân.

Hóa học phóng xạ ứng dụng: Lĩnh vực này nghiên cứu tổng hợp các hợp chất đánh dấu; ứng dụng các đồng vị phóng xạ trong khoa học và đời sống.

Những điều cần lưu ý khi nghiên cứu trong chuyên ngành hóa phóng xạ là:

+ Các chất phóng xạ là các chất có chứa các đồng vị phóng xạ. Các đồng vị phóng xạ được sử dụng thường có thời gian sống ngắn.

+ Cần có các phương pháp phân tích đặc biệt đối với đồng vị phóng xạ.

b) Xu hướng phát triển hóa học phóng xạ hiện nay

60 năm trước đây, những nghiên cứu về hóa học phóng xạ quan tâm nhiều đến chu trình nhiên liệu hạt nhân, sản xuất đồng vị phóng xạ và ứng dụng đồng vị phóng xạ ở dạng vết trong hóa học cũng như trong kỹ thuật. Những nghiên cứu cơ bản cũng được tiến hành trên cơ sở sử dụng đồng vị phóng xạ ở dạng vết để nghiên cứu trong lĩnh vực: hóa học nguyên tố phóng xạ, phương pháp tách hóa lý, hóa học các nguyên tử nóng. Các hướng này đã làm cho ngành hóa học phóng xạ phát triển mạnh mẽ và thời kỳ này được gọi là "*thời đại vàng*" của hóa học phóng xạ.

Sau thời kỳ trì trệ của hóa phóng xạ trên thế giới ở những năm 70, 80 của thế kỷ XX, sự phục hưng trở lại vào những năm 1990. Việc kết thúc chiến tranh lạnh đã mở ra một thời kỳ phát triển mới, trong đó quan hệ hợp tác quốc tế phát triển, giảm trừ vũ khí hạt nhân được thực hiện, các vấn đề về quản lý và bố trí các vật liệu hạt nhân, xử lý chất thải hạt nhân, xử lý môi trường được quan tâm rõ nét. Việc xử lý chất thải hạt nhân cũng là vấn đề có ảnh hưởng đến sự phát triển của năng lượng hạt nhân (nhu cầu này của thế giới ngày một gia tăng). Hóa học phóng xạ đóng vai trò quan trọng không chỉ trong kỹ thuật hạt nhân mà còn trong nhiều lĩnh vực khác. Ví dụ như sự tiến bộ vượt bậc của kỹ thuật detectơ và xử lý số liệu trên máy tính đã đưa đến sự phát triển mạnh mẽ của lĩnh vực y học hạt nhân cũng như những thách thức mới cho hóa dược phóng xạ. Việc tổng hợp thành công những nguyên tố phóng xạ nặng mới cũng như những phát hiện mới về hóa học đồng vị đã thu hút nhiều nhà hóa học và hóa phóng xạ quan tâm nghiên cứu.

Dưới đây đề cập đến một số hướng phát triển của hóa học phóng xạ trong thập kỷ đầu của thế kỷ XXI.

Hóa học phóng xạ đối với năng lượng hạt nhân: Sản xuất năng lượng hạt nhân là sản xuất năng lượng duy nhất không thân thiện với môi trường dựa trên các nhiên liệu phân hạch. Bằng việc xây dựng các lò phản ứng an toàn, hiệu quả của thế hệ mới, năng lượng hạt nhân đã chiếm lại được vị trí của nó sau vụ nổ Trecnobyl (Chernobyl). Vấn đề còn lại chưa giải quyết được là cất giữ an toàn những chất thải hạt nhân

có thời gian sống dài. Việc xử lý thanh nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng đòi hỏi không chỉ quan tâm đến việc thu hồi các sản phẩm phân hạch (urani, plutoni) để tái sử dụng, mà còn phải quan tâm đến xử lý riêng rẽ các chất thải. Sở dĩ như vậy vì tổng độ độc phóng xạ rất cao của chất thải lại do các đồng vị sống ngắn và sống trung bình chủ yếu gây ra. Tuy nhiên, sau vài trăm năm, các đồng vị sống dài phát α của các nguyên tố actinit (Np, Am, Cm) và một lượng nhỏ các sản phẩm phân hạch sống dài như (^{99}Tc, ^{129}I) sẽ đóng vai trò chủ yếu phát phóng xạ trong chất thải. Việc xử lý thanh nhiên liệu phải đáp ứng được yêu cầu vừa giảm được giá thành lại vừa tăng được độ an toàn khi xử lý các chất thải hạt nhân có độ phóng xạ cao như vậy. Có hai cách xử lý: Cách thứ nhất là tách các actinit thứ cấp khỏi các sản phẩm phân hạch để giảm thể tích chất thải có thời gian sống dài (thường được chuyển về dạng rắn và bảo quản dưới điều kiện đặc biệt (chôn lấp sâu dưới đất). Cách thứ hai là chuyển các đồng vị của actinit thành các đồng vị sống ngắn bằng cách sử dụng máy gia tốc hoặc lò phản ứng dùng nơtron nhanh. Trong trường hợp biến đổi này, cần phải tránh hiện tượng làm nhiễm độc lò phản ứng bởi sản phẩm phân hạch vì các phản ứng này có tiết diện bắt nơtron cao. Các actinit thứ cấp phải được tách chọn lọc ra khỏi các sản phẩm phân hạch trong cả 2 cách. Đáng tiếc là tính chất tương tự về mặt hóa học của sản phẩm phân hạch của lantannit và các actinit thứ cấp (trừ Np) làm cho việc tách chúng ra khỏi nhau gặp nhiều khó khăn. Đã có nhiều kỹ thuật khác nhau để giải quyết vấn đề này như tách actinit khỏi chất thải hạt nhân bằng dung dịch HNO_3. Trong quy trình chiết dung môi PUREX ta sẽ tách được urani, plutoni và các sản phẩm phân hạch riêng rẽ. Trong một vài phương án phát triển quy trình PUREX thì Np và các sản phẩm phân hạch sống dài cũng có thể được tách khỏi chất thải. Tuy nhiên, vấn đề còn chưa được giải quyết là làm sao chiết được các actinit thứ cấp khỏi dung dịch tinh lọc PUREX có chứa các sản phẩm phân hạch. Các nghiên cứu phát triển phương pháp này đã kéo dài hàng chục năm. Có 2 bước được đề xuất: i) tách nhóm các lanthanit và actinit hóa trị 3 khỏi phần còn lại của sản phẩm phân hạch; ii) tách chọn lọc các actinit khỏi lanthanit. Trong kỹ thuật được phát triển bởi các nhà khoa học châu Âu thì giai đoạn đầu là

tách nhóm các nguyên tố f hóa trị 3 dưới dạng nitrat bằng tác nhân chiết diamit, malonamit hoặc diglycolamit (quá trình DIAMEX). Giai đoạn sau được nghiên cứu qua nhiều hệ chiết khác nhau (quá trình SANEX). Để tách actinit hóa trị 3 khỏi lanthanit hóa trị 3, nhiều tác nhân chiết đã được nghiên cứu. Việc tách chọn lọc các nguyên tố này đã đạt được với hệ số tách lên tới hàng chục, thậm chí hàng trăm.

Ngày nay, khoa học tính toán càng trở nên quan trọng trong nghiên cứu các nguyên tố actinit và quá trình chiết dung môi. Các phần mềm ứng dụng trong hóa học đã mô hình hóa, giúp tìm được các điều kiện tối ưu để chiết các ion kim loại bằng dung môi hữu cơ.

Bên cạnh việc thủy luyện thì quá trình luyện kim ở nhiệt độ cao cũng được xem như là phương pháp để tách các hạt nhân phóng xạ sống lâu ra khỏi chất thải hạt nhân. Điều này đặt ra một thời kỳ mới cho nghiên cứu hóa học phóng xạ với kỹ thuật hiện đại để tái xử lý thanh nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng.

Hóa dược phóng xạ: Thách thức lớn nhất đối với hóa học phóng xạ là y học hạt nhân bao gồm cả chẩn đoán và điều trị. Việc đo đạc chính xác sự phân bố sinh học trong cơ thể sống của các dược chất phóng xạ (các phân tử được đánh dấu phóng xạ tham gia vào quá trình hóa sinh) có thể cho ta một hình ảnh nào đấy về sự nhiễu loạn chức năng của các cơ quan trong cơ thể. Điều đó cho phép chẩn đoán bệnh sớm hơn nhiều khi phải dùng phương pháp y học cổ điển (chỉ khi có những thay đổi hình thái học xuất hiện).

Sự phát triển nhanh của phương pháp chẩn đoán y học phóng xạ gần đây không chỉ do sự tiến bộ của kỹ thuật detectơ, kỹ thuật hình ảnh, sự tiến bộ của việc xử lý số liệu trên máy tính, mà còn do sự phát triển của hóa học và hóa học phóng xạ. Các khuynh hướng của hóa học phóng xạ trong y học phóng xạ (cả chẩn đoán và điều trị) đều gồm việc lựa chọn, sản xuất và tách các đồng vị phóng xạ, tổng hợp các hợp chất đánh dấu phóng xạ. Trong chẩn đoán, đồng vị ^{99m}Tc được sử dụng rộng rãi. Đồng vị này phân rã γ và đặc tính phân rã lại rất thuận lợi cho sự tạo hình ảnh bằng các thiết bị ghi đo như SPECT, SPECT/CT hay Gamma Camera.

Nhiều chất đánh dấu bằng ^{99m}Tc đã được dùng để chụp ảnh các cơ quan trong cơ thể người như tim, não, thận...

Một lĩnh vực thứ hai của y học hạt nhân là điều trị bệnh bằng phương pháp phóng xạ. Phương pháp này đã sử dụng bức xạ hạt nhân để tiêu diệt các tế bào bệnh như tế bào ung thư. Dược chất phóng xạ có tính chọn lọc với từng loại bệnh và khi đưa vào cơ thể nó sẽ phân bố tập trung ở khu vực gây bệnh.

Hóa học các nguyên tố phóng xạ: Những năm gần đây, các nhà khoa học đã điều chế được các nguyên tố phóng xạ siêu nặng, siêu actinit. Điều này không chỉ để hoàn thiện bảng hệ thống tuần hoàn mà còn để các nhà hóa học phóng xạ tiến hành nghiên cứu về những nguyên tố mới được phát hiện. Vì chu kỳ bán rã của các nguyên tố này rất ngắn (khoảng 1 phút) nên để tách chúng, người ta phải dùng những kỹ thuật tách nhanh.

Hóa phóng xạ môi trường: Lĩnh vực này nghiên cứu về các đồng vị phóng xạ và các nguyên tố phóng xạ trong môi trường bao gồm: phân tích phóng xạ môi trường các nguyên tố vết (các phương pháp tách và làm giàu đồng vị phóng xạ ở dạng vết có trong một lượng lớn mẫu); quan trắc nhiễm bẩn phóng xạ trong môi trường; sự phân bố và dịch chuyển của các đồng vị phóng xạ trong môi trường.

c) Hạt nhân đồng vị

Hạt nhân đồng vị là những hạt nhân có cùng số thứ tự Z. Đồng vị thường được kí hiệu là ${}^{A}_{Z}X$, trong đó X là kí hiệu của nguyên tố hóa học, A là khối lượng nguyên tử, Z là số thứ tự nguyên tử.

Điều này có nghĩa là những nguyên tử đồng vị của cùng một nguyên tố hóa học thì có số proton giống nhau, nhưng có số nơtron khác nhau. Các đồng vị khác nhau về khối lượng nguyên tử nhưng có cùng điện tích hạt nhân, cùng một lớp vỏ electron và vì thế có cùng các tính chất hóa học nếu bỏ qua ảnh hưởng nhỏ do sự khác nhau về nguyên tử lượng.

Người ta gọi tên đồng vị bằng cách gọi tên của nguyên tố hóa học và sau đó là khối lượng nguyên tử của nó. Ví dụ, ^{40}Ca gọi là đồng vị canxi 40. Riêng đồng vị của hiđro có tên gọi khác quy ước này.

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

$^{1}_{1}H$: proti ; $^{2}_{1}D$: đơtơri ; $^{3}_{1}T$: triti

Đa số các nguyên tố tồn tại trong thiên nhiên là hỗn hợp của hai hay nhiều đồng vị của nguyên tố đó. Thông thường, thành phần đồng vị của nguyên tố là như nhau trong tất cả các chất có nguồn gốc từ thiên nhiên. Ví dụ, quặng urani lấy từ các vùng khác nhau đều có thành phần đồng vị giống nhau như sau:

$$^{238}U : {}^{235}U : {}^{234}U = 99,284\% : 0,711\% : 0,0058\%$$

Đa số các nguyên tố hóa học có từ hai đồng vị trở lên. Ví dụ, canxi tự nhiên có ba đồng vị chính là ^{40}Ca, ^{42}Ca, ^{44}Ca.

Những loại nguyên tử khác nhau về khối lượng nguyên tử được gọi chung là các nuclit. Các nuclit không bền là các nuclit phóng xạ. Hiện nay có khoảng 2800 nuclit đã được biết, khoảng 340 nuclit tồn tại trong tự nhiên được chia thành 4 nhóm:

Nhóm nuclit bền: Gồm 258 nuclit.

Nhóm nuclit không bền: Gồm 25 nuclit có $Z < 80$, trong đó có 7 nuclit chưa được kiểm chứng. Nhiều nuclit thuộc nhóm này có chu kỳ bán rã dài (có thể từ 10^{16} đến 10^{20} năm).

Nhóm nuclit chủ yếu là ^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th và các sản phẩm phân rã của chúng.

Nhóm nuclit hình thành do tác dụng của tia vũ trụ mà chủ yếu là ^{14}C, ^{10}Be, ^{7}Be và ^{3}H. Các nuclit này tồn tại trong tự nhiên với một lượng rất nhỏ.

d) Hạt nhân đồng lượng

Những hạt nhân đồng lượng (hay đồng khối) là những hạt nhân có cùng khối lượng nguyên tử. Ví dụ: $^{40}_{20}Ca$ và $^{40}_{18}Ar$.

Theo định luật Mattauch, các hạt nhân đồng lượng liền nhau thì không thể cùng là hạt nhân bền, trừ trường hợp A = 50, 180. Chẳng hạn, trong các dãy nuclit đồng lượng dưới đây, các nuclit đứng giữa là các nuclit phóng xạ:

$^{40}_{18}Ar$, $^{40}_{19}K^{*}$, $^{40}_{20}Ca$

$^{138}_{56}Ba$, $^{138}_{57}La^{*}$, $^{138}_{58}Ce$

^{176}Y, $^{176}Lu^{*}$, ^{176}Hf

e) Hạt nhân đồng phân

Là những hạt nhân có cùng khối lượng nguyên tử và số thứ tự Z nhưng nằm ở trạng thái kích thích khác nhau có thời gian sống tương đối lớn. Người ta kí hiệu hạt nhân đồng phân bằng cách ghi thêm chữ m sau số khối. Nếu có nhiều hạt nhân đồng phân thì ghi m_1, m_2, m_3,... theo chiều tăng mức độ năng lượng kích thích.

Ví dụ:

^{124}Sb (T = 60 ngày) – Trạng thái cơ bản

$^{124m_1}Sb$ (T = 1,5 phút) – Trạng thái kích thích

$^{124m_2}Sb$ (T = 21 phút) – Trạng thái kích thích.

1.1.3. Đồng vị phóng xạ và nguyên tố phóng xạ

Đồng vị phóng xạ là những hạt nhân đồng vị của một nguyên tố hóa học có tính phóng xạ. Đặc trưng cơ bản về tính phóng xạ của nó là dạng phân rã, chu kỳ bán rã và năng lượng phân rã.

Nguyên tố phóng xạ là nguyên tố hóa học mà tất cả các đồng vị của nó đều có tính phóng xạ Ví dụ, chì không phải là nguyên tố phóng xạ mặc dù đồng vị ^{210}Pb là phóng xạ nhưng các đồng vị ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb không phải là đồng vị phóng xạ.

Nguyên tố phóng xạ được chia làm 2 nhóm là nguyên tố phóng xạ tự nhiên và nguyên tố phóng xạ nhân tạo.

Đồng vị phóng xạ tự nhiên có 2 loại:

– Xuất hiện trong khí quyển do tác dụng của các tia vũ trụ như:

$^{40}_{6}C$, $^{7}_{4}Be$, $^{10}_{4}Be$, $^{3}_{1}H$.

– Là sản phẩm phân rã của quặng urani và quặng thori: Người ta phân chia ra các dãy (họ) phóng xạ sau:

+ Dãy urani-238: (urani-radi):

$^{238}U \xrightarrow{\alpha} {}^{234}Th \longrightarrow {}^{230}Th \longrightarrow {}^{226}Ra \longrightarrow {}^{222}Rn \longrightarrow \ldots {}^{206}Pb$

Dãy này có A = 4n + 2 với n > 50

+ Dãy urani-235 (actini)

$^{235}U \xrightarrow{\alpha} {}^{231}Th \longrightarrow \ldots {}^{207}Pb$

Dãy này có A = 4n + 3 với n > 50

+ Dãy thori-232:

$^{232}Th \xrightarrow{\alpha} {}^{228}Ra \longrightarrow \ldots {}^{208}Pb$

Dãy này có A = 4n với n > 51

+ Ngoài ra còn có dãy neptuni:

$^{237}Np \xrightarrow{\alpha} {}^{233}Pa \xrightarrow{\beta} {}^{233}U \xrightarrow{\alpha} {}^{229}Th \longrightarrow \ldots {}^{209}Pb \xrightarrow{\beta} {}^{209}Bi$

Dãy này có A = 4n + 1 với n > 51

1.1.4. Khối lượng và năng lượng hạt nhân nguyên tử

a) Đơn vị đo khối lượng nguyên tử

Một đơn vị khối lượng nguyên tử ME là một phần mười hai (1/12) khối lượng của một nguyên tử cacbon 12 (^{12}C) trung hòa.

Đơn vị khối lượng nguyên tử được kí hiệu là ME.

$$1\ ME = \frac{\left(\frac{12}{6,023.10^{23}}\right)}{12} = 1,66.10^{-24}\ gam.$$

b) Đơn vị năng lượng electron von (eV)

Một electron-von là năng lượng electron thu được sau khi đi qua điện trường mà hiệu thế giữa hai bản cực có giá trị bằng 1 Vôn.

Ta có: E = q.U, thay giá trị của q và U ta có:

$E = 1,6.10^{-19}$ Culong × 1 Vôn = $1,6.10^{-19}$ Jun.

Như thế: 1 eV = $1,6.10^{-19}$ Jun = $1,6.10^{-12}$ erg = $1,8.10^{-36}$ Kg.

1 Kilo electron-von (KeV) = 10^3 eV

1 Mega electron-von (MeV) = 10^6 eV

1 Giga electron-von (GeV) = 10^9 eV.

c) Thành phần hạt nhân nguyên tử

Trước đây đã có thuyết cho rằng hạt nhân nguyên tử gồm toàn proton hoặc toàn nơtron. Những thuyết này chỉ tồn tại được chừng mươi năm. Ngay sau khi Rutherford và Chadwich khám phá ra nơtron, năm 1932 Ivanenko và Haizenbec đã đưa ra giả thuyết về thành phần hạt nhân nguyên tử như sau:

"Tất cả các hạt nhân nguyên tử đều được cấu tạo từ các proton và nơtron". Số proton bằng số thứ tự Z của nguyên tố hóa học. Số nơtron bằng nguyên tử khối A trừ đi Z.

Proton mang một đơn vị điện tích dương, nơtron không mang điện. Proton và nơtron có khối lượng xấp xỉ nhau và gấp gần 200 lần khối lượng của electron (m_p = 1836 m_e, m_n = 1838 m_e).

Để giải thích các tính chất của hạt nhân nguyên tử, đã xuất hiện nhiều mô hình về cấu trúc hạt nhân như: mẫu giọt, mẫu lớp, mẫu khí. Song, đến nay cũng chưa có một lý thuyết nào hoàn chỉnh về cấu trúc hạt nhân.

Proton và nơtron ở trong hạt nhân nguyên tử liên kết với nhau bằng một lực đặc biệt gọi là lực hạt nhân. Đến nay chưa tìm ra được công thức để tính lực hạt nhân, nhưng các nhà khoa học cho thấy lực này có đặc điểm:

- Có cường độ mạnh nhất so với các loại lực khác.
- Có cự ly tác dụng ngắn và vào cỡ 10^{-13} cm.
- Có tính bão hòa tức là một nucleon (gọi chung cho proton và nơtron) chỉ có thể tương tác với một số nucleon ở gần nó mà thôi.
- Lực hạt nhân không có tâm lực.
- Lực hạt nhân không phụ thuộc vào điện tích tức là lực liên kết giữa hai proton (p – p) bằng lực liên kết giữa proton và nơtron (p – n) và bằng lực liên kết giữa hai nơtron (n – n). Như vậy, về mặt này giữa

proton và nơtron không có sự phân biệt nên người ta gọi nó với một tên chung là nucleon.

d) Năng lượng liên kết hạt nhân

Năng lượng liên kết toàn phần của hạt nhân là năng lượng được giải phóng ra khi hình thành hạt nhân từ những nucleon. Đối với hạt nguyên tử ${}^{A}_{Z}A$ thì tổng khối lượng của các nucleon có trong hạt nhân là:

$$Z.m_p + (A - Z)m_n$$

với m_p: khối lượng của một proton; m_n: khối lượng của một nơtron.

Thực nghiệm cho thấy:

$$M(A, Z) < Z.m_p + (A - Z)m_n$$

tức là: $$M(A, Z) = Z.m_p + (A - Z)m_n - \Delta_m$$

hay $$\Delta_m.C^2 = [Z.m_p + (A - Z)m_n - M(A, Z)].C^2$$

$\Delta_m.C^2$ được gọi là năng lượng liên kết hạt nhân E_{lk}.

Áp dụng tính với năng lượng liên kết của hạt nhân đơteri.

Hạt nhân đơteri có khối lượng $3{,}3437.10^{-24}$ gam hay 2,013671 đơn vị khối lượng nguyên tử ME. Vì vậy:

$\Delta_m = m_p + m_n - m_d$ (với m_d là khối lượng hạt nhân đơteri)

$\Delta_m = (1{,}6725 + 1{,}6748 - 3{,}3473).10^{-24}\text{gam} = 0{,}0036.10^{-24}\text{gam}$

hay $\Delta_m = (1{,}007238 + 1{,}008612 - 2{,}013671) = 0{,}002179$ ME.

Sự hụt khối lượng này ứng với sự giải phóng ra một năng lượng:

$$E = 2{,}01 \text{ MeV}.$$

hay là bằng 50 triệu Kcal/mol đơtecti.

Ngoài ra, người ta còn sử dụng khái niệm "Năng lượng liên kết riêng của hạt nhân hay còn gọi là năng lượng liên kết hạt nhân trung bình". Đại lượng này chính là năng lượng liên kết toàn phần tính trên một nucleon, kí hiệu bằng chữ ξ.

$$\xi = \frac{E_{lk}}{A} \quad \text{(với A là số khối)}$$

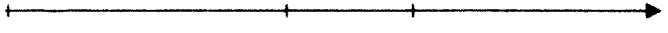
1.2. ĐỊNH LUẬT PHÂN RÃ PHÓNG XẠ

Hiện tượng phóng xạ được phát hiện vào năm 1896 và đến nay nó được xem là một hiện tượng phổ biến đối với các hạt nhân nặng.

Quá trình phân rã phóng xạ là quá trình tự phá vỡ hạt nhân để biến thành hạt nhân khác hoặc là quá trình chuyển dịch hạt nhân từ trạng thái năng lượng này sang trạng thái năng lượng khác. Sự phân rã phóng xạ tuân theo một định luật động học cơ bản là định luật phân rã phóng xạ.

1.2.1. Biểu thức toán học của định luật phân rã phóng xạ

Giả sử ở thời điểm ban đầu (t = 0) có N_0 hạt nhân phóng xạ và ở thời điểm t có N hạt nhân phóng xạ. Hãy xét sự biến đổi số hạt nhân phóng xạ dN trong khoảng thời gian đủ nhỏ dt. Vì sự phân rã của từng hạt nhân riêng lẻ ở trong nguồn là một hiện tượng ngẫu nhiên nên số hạt nhân phân rã dN phải tỷ lệ với số hạt nhân N ở thời điểm t và khoảng thời gian dt.



t = 0	t	t + dt	thời gian

Thời gian	t = 0	t	(t + dt)
Số hạt nhân	N_o	N	(N – dN)

$$dN \sim N.dt$$

Gọi hệ số tỷ lệ là λ và để ý đến sự thay đổi giảm của số hạt nhân phóng xạ, ta sẽ có:

$$dN = -\lambda.N.dt$$

$$\frac{dN}{N} = -\lambda\, dt$$

Tích phân 2 vế của phương trình:

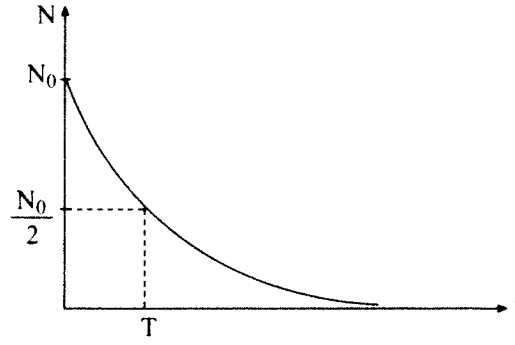
$$\int\frac{dN}{N} = \int -\lambda dt$$

Giải phương trình với điều kiện biên ở trên ta được:

$$\boxed{N = N_o.e^{-\lambda.t}}$$

Đây là biểu thức toán học của định luật phân rã phóng xạ.

Biểu diễn biểu thức này trên đồ thị ta có:



Hình 1.1. Sự thay đổi số hạt nhân phóng xạ theo thời gian

1.2.2. Hằng số phân rã phóng xạ

Hệ số tỷ lệ λ trong công thức ở trên đặc trưng cho tốc độ phân rã của nguồn và nó chính là xác suất phân rã phóng xạ trong một đơn vị thời gian. Hệ số tỷ lệ λ được gọi là hằng số phân rã phóng xạ và đơn vị của nó là 1/thời gian (1/giây, 1/phút...)

Trong trường hợp một đồng vị phóng xạ đồng thời phân rã theo nhiều cách khác nhau thì hằng số phân rã tổng cộng sẽ là:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \ldots$$

Nếu nguồn là một hỗn hợp nhiều đồng vị phóng xạ phân rã với các hằng số phân rã tương ứng $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \ldots$ thì hằng số phân rã tổng cộng của nguồn là:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \ldots$$

1.2.3. Chu kì bán rã và thời gian sống trung bình

***a) Chu kỳ bán rã*:** là khoảng thời gian cần thiết để cho số hạt nhân phóng xạ ban đầu giảm đi một nửa. Chu kỳ bán rã được ký hiệu bằng chữ T hoặc $T_{1/2}$, $t_{1/2}$ và là đại lượng đặc trưng cho độ bền của hạt nhân phóng xạ.

Theo định nghĩa ta có: $\frac{N_T}{N_o} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda.t}$

Từ đây suy ra:

$$\lambda.T = \ln 2 = 0{,}693 \longrightarrow \boxed{T = \frac{0{,}693}{\lambda}}$$

Nếu biểu diễn định luật phóng xạ theo thời gian tính theo T ta được một dạng khác:

$$N_{(m.T)} = \frac{N_o}{2^m}$$

$N_{(m.T)}$ là số hạt nhân phóng xạ còn lại sau khoảng thời gian gấp m lần chu kỳ bán rã.

b) Thời gian sống trung bình của hạt nhân: là đại lượng được đo bằng tỷ số giữa thời gian sống của tất cả các hạt nhân phóng xạ chia cho tổng số hạt nhân. Thời gian sống trung bình được ký hiệu bằng chữ τ.

t		thời gian
t = 0	t	(t + dt)
N_o	N	(N – dN)

Số hạt nhân phân rã trong thời gian dt là:

$$dN = \lambda.N.dt = \lambda.N_o.e^{-\lambda t}.dt$$

Vì dt rất nhỏ nên một cách gần đúng hãy xem tất cả dN hạt nhân bị phân rã đều sống được một thời gian là t. Như vậy tổng thời gian sống của dN hạt nhân là:

$$t.dN = t.\lambda.N_o.e^{-\lambda t}.dt$$

và thời gian sống của N_o hạt nhân sẽ là:

$$\int \lambda.N_o.t.e^{-\lambda t}.dt = \frac{N_o}{\lambda}$$

Theo định nghĩa

$$\tau = \frac{N_o/\lambda}{N_o} = \frac{1}{\lambda}$$

Cuối cùng ta có các mối quan hệ sau đây:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{T}{0,693}$$

1.2.4. Hoạt độ phóng xạ

***a) Hoạt độ phóng xạ*:** là số phân rã phóng xạ trong một đơn vị thời gian (thường tính theo giây) và được ký hiệu bằng chữ A.

Trong hệ SI, đơn vị đo hoạt độ phóng xạ là Becquerel, viết tắt là Bq. Một Bq là 1 phân rã trong một giây. Trên thực tế để đo hoạt độ phóng xạ, người ta thường sử dụng đơn vị là Curi, viết tắt là Ci.

Ci là đơn vị đo hoạt độ phóng xạ có giá trị bằng $3,7.10^{10}$ phân rã trong một giây.

Như vậy 1 Ci = $3,7.10^{10}$ Bq

Từ hoạt độ phóng xạ ta có thể xác định được khối lượng chất phóng xạ qua biểu thức:

$$N = \frac{A}{\lambda} = \frac{A}{\ln 2} . T = \frac{A}{0,693} . T$$

$$m = \frac{A . M}{0,693 . N_A} . T = \frac{M}{N_A} . \frac{A}{0,693} . T$$

$$m = \frac{M}{N_A} . \frac{A . T}{0,693}$$

M: Nguyên tử gam của nguyên tố

N_A: Số Avogadro

T: Chu kỳ bán rã

Ví dụ: Tính khối lượng ^{32}P cần thiết để có hoạt độ phóng xạ 1 Ci, cho T = 14,3 ngày.

Giải: Ta có $N = \frac{3,7.10^{10}}{0,693} \times 14,3 \times 24 \times 3600 = 6,6.10^{16}$

Suy ra khối lượng ^{32}P cần là:

$$m = \frac{32 \times 6{,}6.10^{-16}}{6{,}02.10^{23}} = 3{,}5.10^{-6}\ \text{gam.}$$

b) Hoạt độ riêng của nguyên tố phóng xạ: là hoạt độ phóng xạ của 1 đơn vị khối lượng (thường là 1 gam) của nguyên tố (bao gồm cả khối lượng đồng vị phóng xạ và không phóng xạ), được kí hiệu là As.

$$As = \frac{A}{m}\left[\frac{Bq}{g}\right] \text{ hoặc } \left[\frac{Ci}{g}\right].$$

Đôi khi người ta còn tính hoạt độ riêng của một mol chất.

Sự thay đổi hoạt độ phóng xạ riêng cũng tuân theo phương trình của định luật phân rã phóng xạ.

$$As = As_o.e^{-\lambda t}$$

Trong hóa học, người ta chỉ quan tâm đến khối lượng các chất có mặt trong hệ, nhưng trong hóa phóng xạ bên cạnh khối lượng thì hoạt độ phóng xạ riêng là thông tin rất quan trọng. Ngoài ra, đồng thời xác định khối lượng và hoạt độ phóng xạ ta có thể nhận được các thông tin quan trọng về các quá trình biến đổi vật chất ở trong hệ.

1.3. CÂN BẰNG PHÓNG XẠ

1.3.1. Khái niệm về cân bằng phóng xạ

Chúng ta thường gặp trong hóa học phóng xạ, ở đó một đồng vị mẹ phân rã thành đồng vị con, đồng vị con lại tiếp tục phân rã (phân rã liên tiếp) Những biến đổi như vậy có thể được biểu diễn bằng sơ đồ:

$$\text{Nuclit 1} \longrightarrow \text{Nuclit 2} \longrightarrow \text{Nuclit 3}$$

Tốc độ tích lũy nuclit 2 là hiệu giữa tốc độ hình thành đồng vị này do nuclit 1 phân rã và tốc độ phân rã của nó.

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \text{ thay } N_1 = N_{0,1} \cdot e^{-\lambda_1 t} \qquad (1.1)$$

Ta được

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 \cdot N_{0,1} \cdot e^{-\lambda_1 t} = 0 \qquad (1.2)$$

Giải phương trình vi phân tuyến tính này ta được:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}.N_{0,1}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{0,2}.e^{-\lambda_2 t} \quad (1.3)$$

Giả sử ở thời điểm đầu t = 0 chỉ có đồng vị mẹ, tức là $N_{0,2} = 0$, thì:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}.N_{0,1}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.4)$$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}.N_{0,1}.e^{-\lambda_1 t}[1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}] \quad (1.5)$$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}.N_1[1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}] \quad (1.6)$$

Trong trường hợp $\lambda_2 > \lambda_1$ và với thời gian đủ lớn thì biểu thức $e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \approx 0$ và phương trình (6) sẽ là:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}.N_1 \text{ hay } \boxed{\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}} \quad (1.7)$$

Như vậy, tỷ số giữa lượng đồng vị con và lượng đồng vị mẹ là một hằng số và không thay đổi theo thời gian. Lúc này ta nói trạng thái cân bằng phóng xạ được xác lập.

"*Cân bằng phóng xạ là trạng thái khi đó tỷ số giữa lượng đồng vị con và lượng đồng vị mẹ là một hằng số, không thay đổi theo thời gian*".

Cân bằng phóng xạ không phải là trạng thái cân bằng của một quá trình thuận nghịch như trong cân bằng hóa học.

Ta xem xét biểu thức (1.6) với mối tương quan giữa λ_1 và λ_2.

Nếu $\lambda_2 >> \lambda_1$, nghĩa là $T_1 >> T_2$, thì hệ nhanh chóng đạt được cân bằng phóng xạ. Cân bằng trong trường hợp này được gọi là cân bằng thế kỷ.

Nếu $\lambda_2 > \lambda_1$, nghĩa là $T_1 > T_2$, trong trường hợp này không thể bỏ qua sự phân rã của đồng vị mẹ. Cân bằng phóng xạ đạt được trong trường hợp này gọi là cân bằng tạm thời.

Nếu $\lambda_2 < \lambda_1$ thì biểu thức (1.6) cho giá trị $\frac{N_2}{N_1}$ phụ thuộc vào thời gian t nên hệ không thể đạt được trạng thái cân bằng phóng xạ.

1.3.2. Cân bằng phóng xạ thế kỷ

Khi $\lambda_2 >> \lambda_1$, thì phương trình (1.7) sẽ cho gần đúng:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \text{ hay } \lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \text{ cũng có nghĩa là } A_1 = A_2.$$

Như vậy, ở trường hợp này tỷ số giữa lượng nguyên tử của đồng vị con và lượng nguyên tử của đồng vị mẹ luôn luôn là hằng số và hoạt độ phóng xạ của đồng vị mẹ và đồng vị con cũng luôn luôn bằng nhau. Trường hợp này được gọi là cân bằng thế kỷ.

Với $\lambda_2 >> \lambda_1$ ($T_2 << T_1$), nghĩa là tốc độ phân rã của hạt nhân mẹ rất nhỏ so với hạt nhân con. Trong một khoảng thời gian nhất định có thể xem số hạt nhân mẹ là không thay đổi:

$$N_1 = N_{0,1} = \text{const}$$

Suy ra:
$$N_2 = N_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = N_{0,1} . \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \text{const}$$

Như vậy, khi đạt đến cân bằng thế kỷ, trong một khoảng thời gian nhất định có thể xem số hạt nhân mẹ, số hạt nhân con, hoạt độ phóng xạ của hạt nhân mẹ, hoạt độ phóng xạ của hạt nhân con là không thay đổi.

Các phương trình:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{T_2}{T_1} \text{ và } A_2 = A_1$$

có nhiều ứng dụng thực tế quan trọng như sau:

- Xác định chu kì bán rã của các hạt nhân có thời gian bán hủy quá lớn, có khó khăn về đo hoạt độ phóng xạ bằng thực nghiệm. Từ trên ta có:

$$T_1 = \frac{N_1}{N_2} . T_2 \longrightarrow \boxed{T_1 = T_2 . \frac{N_1}{N_2}}$$

- Xác định hàm lượng các hạt nhân phóng xạ nằm trong cân bằng phóng xạ:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{N_2}{N_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

M_1, M_2 là nguyên tử gam của nguyên tố phóng xạ.

- Ứng dụng trong phân tích: Xác định hàm lượng đồng vị mẹ trong khoáng vật thông qua đo hoạt độ phóng xạ của đồng vị con ở trong mẫu.

Ta có: $$m = \frac{M}{N_A} \cdot \frac{A \cdot T_1}{0,693}$$

Trong cân bằng phóng xạ thế kỷ ta có:

$$A_2 = \lambda_2 \cdot N_2 \longrightarrow N_2 = \frac{A_2 \cdot T_2}{0,693}$$

$$A_1 = \lambda_1 \cdot N_1 \longrightarrow N_1 = \frac{A_1 \cdot T_1}{0,693}$$

mà $$N_2 = N_1 \longrightarrow \frac{A_2 \cdot T_2}{0,693} = \frac{A_1 \cdot T_1}{0,693}$$

Vậy $$m_1 = \frac{M_1}{N_A} \cdot \frac{A_1 \cdot T_1}{0,693} = \frac{M_1}{N_A} \frac{A_2 \cdot T_2}{0,693}$$

$$\longrightarrow \boxed{m_1 = \frac{M_1}{N_A} \frac{A_2 \cdot T_2}{0,693}}$$

Ví dụ, có thể áp dụng công thức này để xác định hàm lượng của ^{238}U trong quặng bằng đo hoạt độ của ^{204}Th hoặc ^{234}Pa hay xác định hàm lượng ^{226}Ra nhờ đo hoạt độ ^{222}Rn nằm cân bằng phóng xạ với radi.

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-} {}^{234m}Pa \longrightarrow \ldots {}^{226}Ra \xrightarrow{\alpha} {}^{222}Rn \xrightarrow{\alpha} {}^{18}Po$$

1.3.3. Cân bằng phóng xạ tạm thời

Xem biểu thức: $$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1 (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t})$$

Với $\lambda_2 > \lambda_1$ và khi đủ lớn (thường lấy $t > 10.\frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)}$) thì $e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} << 1$, nên một cách gần đúng:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1 \Rightarrow \frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

Ta có: $$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\lambda_1 \cdot N_1}{\lambda_2 \cdot N_2} = \frac{N_2 (\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 \cdot N_2} = 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

Như vậy, khi đạt được cân bằng tạm thời thì hoạt độ của đồng vị mẹ luôn nhỏ hơn hoạt độ của đồng vị con. Với cân bằng phóng xạ thế kỷ thì hai giá trị này bằng nhau.

Các biểu thức rút ra từ cân bằng phóng xạ tạm thời cũng có các ứng dụng tương tự như trường hợp cân bằng phóng xạ thế kỷ. Sự khác nhau chỉ ở phương trình tính toán.

$$T_1 = T_2 \left(\frac{N_1}{N_2} + 1 \right)$$

còn ở cân bằng thế kỷ thì:

$$T_1 = T_2 \frac{N_1}{N_2}$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{N_2}{N_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{T_2}{(T_1 - T_2)}$$

còn ở cân bằng thế kỷ thì:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

$$m_1 = \frac{M_1}{N_A} \cdot \frac{A_2}{0,693} (T_1 - T_2)$$

còn ở cân bằng thế kỷ:

$$m_1 = \frac{M_1}{N_A} \cdot \frac{A_2 \cdot T_2}{0,693}.$$

1.4. CÁC DẠNG PHÂN RÃ PHÓNG XẠ

1.4.1. Phân rã anpha (α)

Phân rã α là quá trình biến đổi phóng xạ của một hạt nhân thành một hạt nhân khác có số thứ tự Z giảm 2 đơn vị và số khối giảm đi 4 đơn vị. Hạt phát ra trong phân rã chính là hạt nhân của nguyên tử heli và được gọi là hạt α.

$$^{A}_{Z}X \xrightarrow{\alpha} {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He(\alpha)$$

Phân rã phóng xạ (nói riêng là phân rã α) tuân theo định luật bảo toàn điện tích, bảo toàn khối lượng và năng lượng.

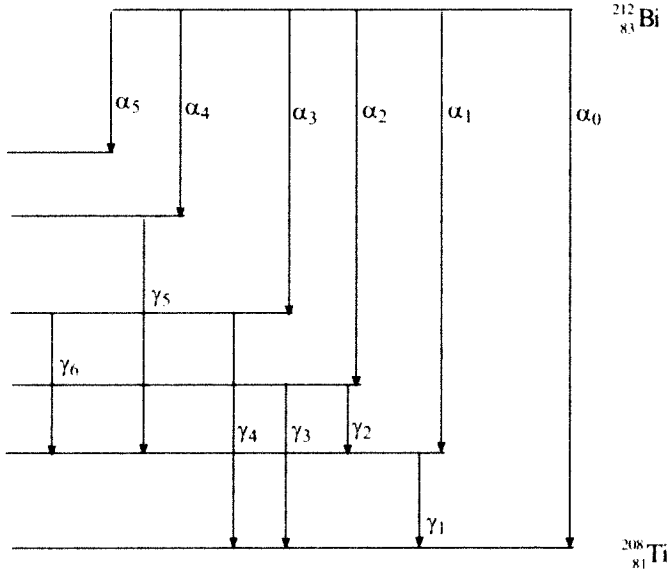
Xét về đặc tính phân rã thì các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn được chia làm 2 nhóm :

– Nhóm bền với phân rã α: có $Z \leq 82$ (trừ ngoại lệ vài đồng vị nguyên tố đất hiếm như ^{144}Nd, ^{147}Sm).

– Nhóm phân rã α: có $Z > 82$.

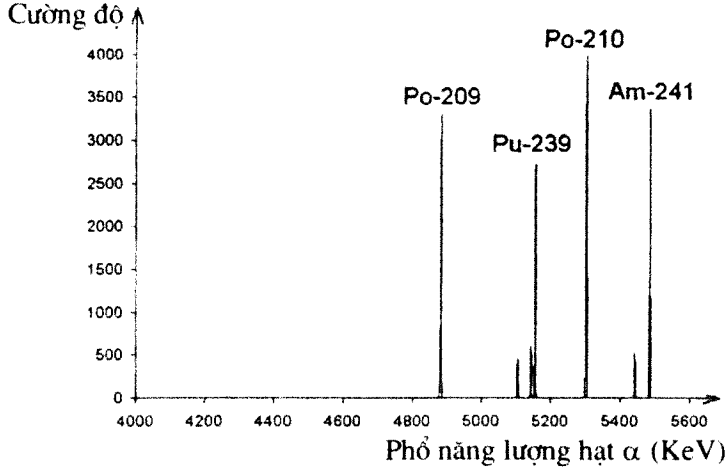
Phổ năng lượng của bức xạ α: Trước năm 1929, người ta cho rằng tất cả các hạt α của một nguyên tố phóng xạ đều có cùng một năng lượng như nhau, tức phổ năng lượng α là phổ vạch. Các hạt α của các nguyên tố phóng xạ tự nhiên có năng lượng vào khoảng từ 4 MeV đến 9 MeV. Đến năm 1929, người ta đã xác nhận rằng đa số nguyên tố phóng xạ có cấu trúc phổ α phức tạp. Điều này được giải thích là hạt nhân trước khi phân rã và hạt nhân sản phẩm của phân rã có thể nằm ở trạng thái có mức năng lượng khác nhau.

Ví dụ: $^{212}_{83}Bi \xrightarrow{\alpha} {}^{208}_{81}Ti + \gamma$



Hình 1.2. Năng lượng của bức xạ α trong phân rã của $^{212}_{83}Bi$

Phân rã α thường kèm theo phát bức xạ γ. Tuy nhiên, trong rất nhiều công trình thực nghiệm khác nhau người ta đều nhận thấy phổ năng lượng của các hạt α phát ra là phổ năng lượng gián đoạn có hình dạng như hình 1.3. Mỗi đồng vị phát α đều có một số đỉnh năng lượng đặc trưng trong phổ α. Vì vậy, dựa vào phổ năng lượng α có thể phân tích định tính và định lượng đồng vị phóng xạ.



Hình 1.3. Minh họa phổ năng lượng của bức xạ α

Ví dụ, đồng vị ^{238}U có hai đỉnh năng lượng đặc trưng là 4151 KeV và 4198 KeV, đồng vị ^{229}Th có các đỉnh 4845 KeV (56%), 4902 KeV (10%) và 4815 KeV (9%).

1.4.2. Phân rã bêta (β)

Hiện tượng phân rã β là sự tự biến đổi của một hạt nhân không bền thành một hạt nhân khác có điện tích tăng hoặc giảm một đơn vị, kèm theo sự phát ra một điện tử, một positron hay chiếm một điện tử của lớp vỏ nguyên tử.

Chu kỳ bán rã của các hạt nhân phân rã β thay đổi từ 10^{-2} giây ÷ 2.10^{15} năm. Năng lượng phân rã β nằm trong khoảng từ 18 keV ÷ 16.6 MeV.

Có 3 kiểu phân rã β:

a) Phân rã β^- (phân rã electron)

Là phân rã trong đó hạt nhân đầu chuyển hóa thành hạt nhân có điện tích lớn hơn 1 đơn vị và kèm theo sự phát điện tử.

Ví dụ:

$$^{3}_{1}H \xrightarrow[T_{1/2} = 12 \text{ năm}]{\beta^-} {}^{3}_{2}He + e^- + \tilde{\gamma}$$

Như vậy, ở đây có sự chuyển hóa của nơtron trong hạt nhân thành proton:

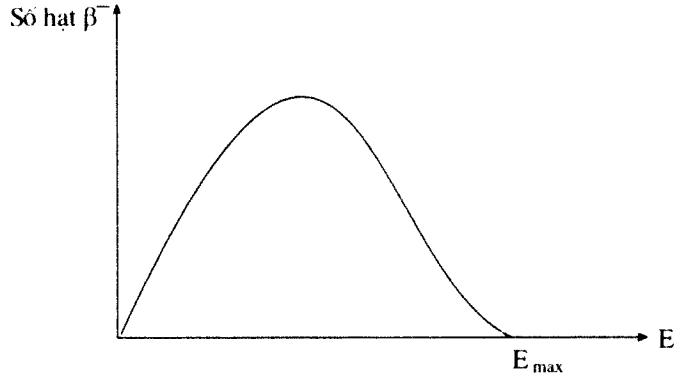
$$^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e + \tilde{\gamma} \text{ (phản hạt nơtrino)}$$

Khác với tia α và tia γ, bức xạ β có phổ năng lượng là một phổ liên tục trong miền từ 0 đến một giá trị $E_{\beta\,max}$ nào đó. Khi phân rã β, hạt nhân đầu và hạt nhân cuối đều ở các trạng thái năng lượng hoàn toàn xác định. Như vậy, nếu đúng ra thì E_β phải bằng hiệu năng lượng của các trạng thái này. Tuy nhiên, thực nghiệm đo năng lượng toàn phần của hạt β^- cho giá trị chỉ bằng khoảng một phần ba của E_{max} (E_{max} là hiệu hai mức năng lượng của hạt nhân đầu và hạt nhân cuối). Điều này dường như không phù hợp với định luật bảo toàn năng lượng. Năm 1934, Fermi đã đưa ra thuyết nơtrino về phân rã β^- trên cơ sở ý tưởng của Wolgang Pauli. Ông cho rằng khi phân rã β^- có phát ra đồng thời electron và nơtrino (đúng ra là các phản hạt nơtrino), được kí hiệu là ν. Nơtrino là hạt không mang điện, có khối lượng tĩnh rất nhỏ, thường được xem như bằng 0 ($m_\nu < 10^{-3}\ m_e$) và không có trường điện từ. Như vậy năng lượng phân rã E_β sẽ là:

$$E_\beta = E_\nu + E_e$$

Sự thay đổi năng lượng của hạt nitrino làm cho năng lượng của hạt β thay đổi. Năng lượng của quá trình được phân bố cho electron và phản hạt nơtrino. Tổng năng lượng của hai hạt luôn luôn bằng hằng số và bằng năng lượng của quá trình (được gọi là E_{max}). E_{max} đặc trưng cho mỗi đồng vị phân rã. Phổ năng lượng β^- là phổ liên tục.

Phân rã β^- là phân rã đặc trưng đối với đa số các đồng vị phóng xạ, nhất là với những đồng vị có số dư nơtron tương đối lớn.



Hình 1.4. Phổ năng lượng của bức xạ β^-

b) Phân rã β^+ (phân rã positron)

Chủ yếu quan sát thấy ở các đồng vị phóng xạ nhân tạo và đặc trưng đối với hạt nhân có số dư proton.

Phân rã β^+ là quá trình tự biến đổi của một hạt nhân không bền thành một hạt nhân khác có điện tích nhỏ hơn một đơn vị và kèm theo hạt positron. Phân rã này được mô tả bằng sự chuyển hóa:

$$^{1}_{1}P \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e + \gamma$$

Ví dụ:

$$^{11}_{6}C \xrightarrow{\beta^+} {}^{11}_{5}B \quad ; \quad {}^{13}_{7}N \xrightarrow{\beta^+} {}^{13}_{6}C$$

Phổ năng lượng của bức xạ β^+ cũng là phổ liên tục.

Trong phân rã β^+, proton chuyển hóa thành nơtron, nhưng khối lượng của proton lại nhỏ hơn khối lượng của nơtron. Điều này có vẻ trái với điều kiện về khối lượng trong phân rã β^+. Tuy nhiên, thực tế vẫn xảy ra vì khi proton ở trạng thái liên kết trong hạt nhân thì phần thiếu hụt năng lượng được hạt nhân bù cho. Song, cần phải chú ý là khi proton ở trạng thái tự do thì nó không thể thực hiện được. Nếu hiện tượng này xảy ra thì nhân loại sẽ hết hiđro.

c) Hiện tượng bắt electron (chiếm K)

Hiện tượng này được nhà Vật lý Anvaret phát hiện vào năm 1938. Khi năng lượng của hạt nhân không đủ lớn để phát positron (β^+) thì hạt

nhân có thể bắt electron của chính lớp vỏ nguyên tử để chuyển hóa thành hạt nhân khác. Xác suất bắt electron của lớp K là lớn nhất nên người ta còn gọi hiện tượng này là sự "*bắt K*" hoặc "*chiếm K*". Hiện tượng này được biểu diễn dưới dạng chuyển hóa sau:

$$_{1}^{1}p + _{-1}^{0}e \longrightarrow _{0}^{1}n + \gamma$$

Với sự bắt K thì:

$$Z \longrightarrow Z - 1$$

$$A \longrightarrow A$$

Ví dụ:

$$_{29}^{64}Cu \xrightarrow{\text{bắt K}} _{28}^{64}Ni$$

Năng lượng của quá trình bắt electron được tính bằng phương trình:

$$E = -931,5\,(M_{Z-1} - M_Z)\ (MeV)$$

với M_Z, M_{Z-1} là khối lượng của hạt nhân có số Z và (Z-1) tương ứng.

1.4.3. Phân rã gamma (γ)

Hạt nhân ở trạng thái kích thích có thể chuyển về trạng thái có mức năng lượng thấp hơn bằng những cách sau đây:

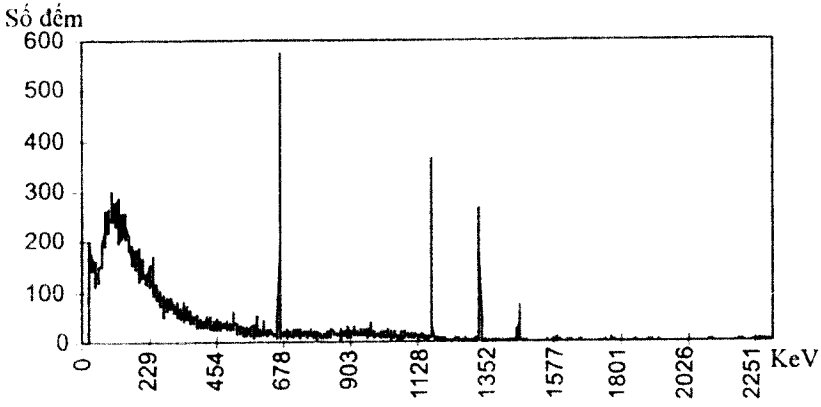
– Phát photon (lượng tử hay còn gọi là γ);

– Phát electron biến đổi nội;

– Phát cặp electron – positron.

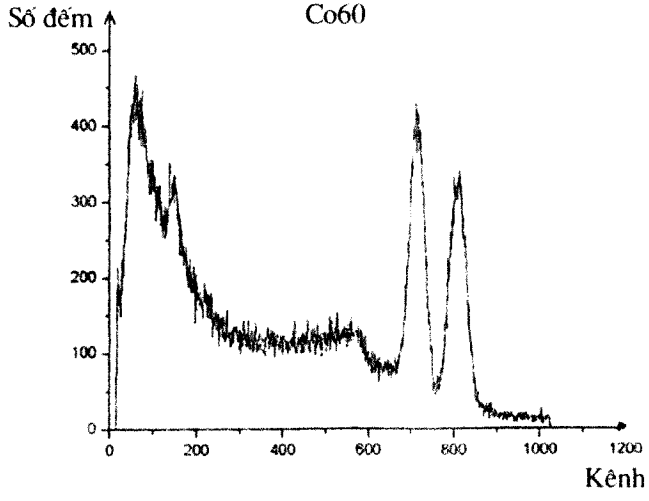
Trong phân rã γ, hạt nhân không biến đổi sang hạt nhân khác mà chỉ thay đổi trạng thái năng lượng.

Bản chất vật lý của hiện tượng phân rã γ là sự phát ra sóng điện từ với bước sóng ngắn trong quá trình chuyển dịch trạng thái năng lượng của hạt nhân. Năng lượng của các photon được phát ra nói chung có giá trị nằm trong khoảng 10 KeV ÷ 5 MeV (hay 10^{-11} cm ≤ λ_γ ≤ 10^{-8} cm). Giá trị năng lượng của photon được phát ra bằng hiệu giá trị năng lượng giữa các mức chuyển dịch. Phổ năng lượng γ là một phổ gián đoạn.



Hình 1.5a. Minh họa phổ năng lượng của bức xạ γ

Các phân rã α, β thường kèm theo phát bức xạ γ. Bức xạ γ trong phân rã α có $E_\gamma < 0,5$ MeV, còn đối với phân rã β thì E_γ lớn hơn có thể tới 2,5 MeV.



Hình 1.5b. Phổ bức xạ γ của đồng vị ^{60}Co

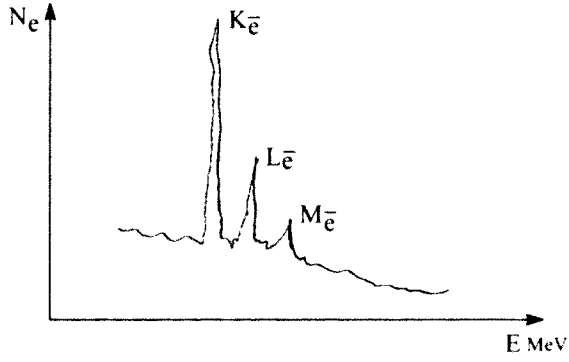
Ngoài việc phát bức xạ γ, hạt nhân kích thích còn có thể bị mất năng lượng nhờ quá trình phát electron biến đổi nội. Trong quá trình này, năng lượng kích thích của hạt nhân được truyền trực tiếp cho một điện tử ở lớp vỏ nguyên tử. Xác suất xảy ra với điện tử lớp K là lớn nhất. Năng lượng của điện tử được phát ra là E_e có giá trị như sau:

$$E_e = E^* - \xi_{\text{liên kết}}$$

trong đó: E^* : Năng lượng kích thích của hạt nhân;

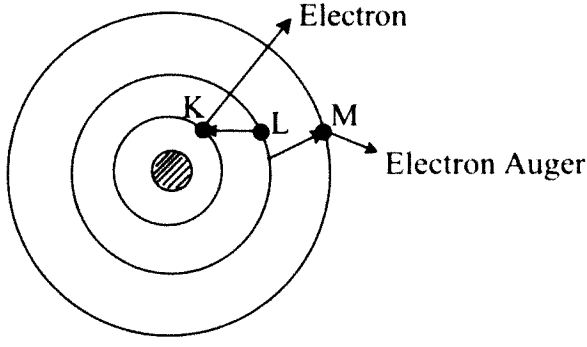
ξ_{lk} : Năng lượng liên kết của điện tử ở lớp vỏ.

Phổ năng lượng của điện tử được phát ra là phổ gián đoạn.



Hình 1.6. Minh họa phổ năng lượng của điện tử biến đổi nội

Quá trình phát điện tử nội luôn kèm theo quá trình phát ra tia Rơnghen và các điện tử Auger. Điện tử Auger phát ra do sự truyền trực tiếp năng lượng kích thích của điện tử cho một trong những điện tử bên ngoài. Khi điện tử từ lớp K được bứt ra thì điện tử ở lớp bên ngoài sẽ nhảy vào chiếm chỗ. Quá trình này thường kèm theo phát tia X. Tuy nhiên, có trường hợp năng lượng của quá trình không phát thành tia X mà truyền để kích thích các electron ở lớp ngoài kế tiếp. Nếu năng lượng này đủ lớn thì điện tử sẽ được bứt ra và điện tử này được gọi là điện tử Auger.



Một khả năng thay thế rất hiếm hoi cho sự bức xạ γ là bức xạ đồng thời một electron và một positron. Trường hợp này, quá trình chỉ xảy ra khi năng lượng kích thích lớn hơn năng lượng sinh cặp, có giá trị khoảng 1,02 MeV.

1.4.4. Các phân rã khác

a) Phân rã proton

Khi độ dư proton tăng lên, năng lượng liên kết của các "proton cuối cùng" giảm đi một cách đáng kể và năng lượng liên kết của chúng có thể gần như bằng không. Khi ấy sự phân rã proton của hạt nhân có khả năng xảy ra về mặt năng lượng. Lần đầu tiên vào năm 1982, nhờ nghiên cứu trên máy gia tốc tại Damstadt (CHLB Đức) người ta đã phát hiện được phân rã proton của đồng vị ^{147}Tm ($T_{1/2}$ = 0,56 s) và ^{151}Lu ($T_{1/2}$ = 90 ms). Các proton được phát ra là đơn năng có năng lượng tương ứng là 1,05 MeV và 1,23 MeV.

$$^{147}_{69}\text{Tm} \longrightarrow {}^{146}_{68}\text{Er} + {}^{1}_{1}\text{p}$$

$$^{151}_{71}\text{Lu} \longrightarrow {}^{150}_{70}\text{Yb} + {}^{1}_{1}\text{p}$$

Tuy nhiên, vì các hạt nhân giàu proton có khuynh hướng ưu tiên phát ra các positron (β^+) nên phân rã proton cũng hiếm khi xảy ra.

Thường thấy hơn là sự phát proton xảy ra sau phân rã β^+ của các nguyên tố nhẹ theo cơ chế hai giai đoạn. Giai đoạn đầu là giai đoạn phân rã β^+. Sau phân rã β^+, hạt nhân tạo thành nằm ở trạng thái kích thích và ở trạng thái này, proton dễ vượt qua hàng rào thế để thực hiện phân rã proton. Ví dụ:

$$^{21}\text{Mg} \xrightarrow{\beta^+} {}^{21}\text{Na} \xrightarrow{\text{p}} {}^{20}\text{Ne}$$

b) Phân rã nơtron

Phân rã nơtron có thể xảy ra sau phân rã β^-.

$$^{17}\text{N} \xrightarrow{\beta^-} {}^{17}\text{O} \xrightarrow{\text{n}} {}^{16}\text{O}$$

Một số sản phẩm phân hạch phát β^- có thể kèm theo phát nơtron như:

$$^{137}_{53}I \xrightarrow{\beta^-} {}^{137}_{54}Xe \xrightarrow{n} {}^{136}_{54}Xe$$

$$^{87}Br \xrightarrow{\beta^-} {}^{87}Kr \xrightarrow{n} {}^{86}Kr$$

Các đồng vị này thường có ý nghĩa khi ở trong dòng nơtron của lò phản ứng hạt nhân.

Chương 2

TƯƠNG TÁC CỦA BỨC XẠ HẠT NHÂN VỚI VẬT CHẤT

Ngay sau khi phát hiện ra tia X và tính phóng xạ, người ta đã thấy rằng bức xạ hạt nhân có thể gây ra những biến đổi trong vật chất. Năm 1901, P. Curie phát hiện thấy tay của ông bị bỏng khi để nguồn radi trên lòng bàn tay. Vết bỏng này rất khó chữa khỏi. Năm 1902, người ta thấy radi có thể gây ra bệnh ung thư da. Năm 1907, các nhà khoa học cho thấy có thể dùng radi để chữa bệnh. Một liều bức xạ đủ lớn có thể chữa được bệnh nấm, diệt được vi sinh vật và gây ra sự đột biến gen trong thực vật. Bình thủy tinh trong suốt có chứa vài miligam radi trong vài tháng sẽ chuyển dần sang màu sẫm. Bức xạ hạt nhân còn làm thay đổi đặc tính của kim loại, thành phần hóa học của hợp chất trong dung dịch. Đồng thời, các nhà khoa học còn tổng hợp được nước nhờ chiếu xạ hỗn hợp khí H_2 và O_2. Năm 1911, S. Lind đã phát hiện ra rằng 1 gam radi để ở ngoài không khí có thể sinh ra 0,7 gam O_2 trong mỗi giờ.

Như đã trình bày ở chương trước, bức xạ hạt nhân là các hạt mang điện nặng (D, T, p, α), các hạt mang điện nhẹ (electron, β^+), hạt không mang điện nặng như nơtron, các hạt không mang điện nhẹ như tia gamma, tia X, nơtrino. Tùy theo bản chất và năng lượng của bức xạ hạt nhân mà tương tác của nó với vật chất có những đặc trưng khác nhau. Thông qua việc nghiên cứu sự tương tác của bức xạ hạt nhân với vật chất, người ta đã xây dựng được các phương pháp ghi đo bức xạ hạt nhân với các loại detectơ khác nhau. Tương tác của bức xạ hạt nhân với vật chất đã làm xuất hiện nhiều lĩnh vực ứng dụng khác nhau của bức xạ hạt nhân cũng như lĩnh vực an toàn bức xạ hạt nhân.

Bức xạ hạt nhân gồm các hạt cơ bản tích điện và không tích điện có năng lượng dư khoảng 100 eV trở lên hoặc những hạt được điều chế từ phản ứng hạt nhân hay những hạt được gia tốc qua máy gia tốc

tĩnh điện. Giá trị giới hạn năng lượng này mặc dù thấp, nhưng lại rất cao so với năng lượng ion hóa (thường < 15 eV) hoặc so với năng lượng liên kết hóa học (thường là 1 ÷ 5 eV). Do vậy, bức xạ hạt nhân khi đi qua vật chất có thể gây ra sự ion hóa. Do đó, bức xạ hạt nhân còn có tên gọi là bức xạ ion hóa. Nơtron có năng lượng < 100 eV khi đi qua vật chất nó bị bắt bởi các hạt nhân và kết quả có thể phát ra các bức xạ hạt nhân có năng lượng đến 100 eV. Khi đi qua vật chất, xuất hiện sự chuyển dịch năng lượng của bức xạ hạt nhân cho nguyên tử hoặc phân tử của vật chất. Vật chất mà bức xạ hạt nhân đi qua được gọi là vật liệu hấp thụ. Quá trình chuyển dịch năng lượng này sẽ dừng lại khi động năng của bức xạ hạt nhân bằng động năng trung bình của nguyên tử vật liệu hấp thụ, tức là cho đến khi xuất hiện cân bằng nhiệt. Như vậy, khi bức xạ hạt nhân đi qua vật chất sẽ có 2 quá trình xảy ra: Quá trình chuyển dịch năng lượng để giảm năng lượng của bức xạ đến giá trị cân bằng nhiệt (quá trình hấp thụ năng lượng) và quá trình kích thích hoặc ion hóa làm thay đổi đặc tính hóa học và vật lý của vật liệu hấp thụ bởi sự chuyển dịch năng lượng nói trên. Quá trình sau là đối tượng nghiên cứu của Hóa học bức xạ.

2.1. ĐẶC ĐIỂM CỦA QUÁ TRÌNH HẤP THỤ NĂNG LƯỢNG

Khi bức xạ hạt nhân tương tác với vật chất sẽ dẫn đến một trong các hiện tượng sau: Thay đổi năng lượng của bức xạ, bức xạ bị tán xạ hoặc bị hấp thụ, kích thích eletron hoặc ion hóa nguyên tử môi trường, kích thích hạt nhân hoặc gây ra phản ứng hạt nhân. Sự giảm cường độ chùm tia bức xạ khi đi qua vật chất là kết quả của quá trình tương tác của bức xạ với hạt nhân nguyên tử của chất hấp thụ hoặc tương tác của bức xạ với electron của nguyên tử chất hấp thụ. Dưới đây là quá trình quan trọng nhất của sự hấp thụ bức xạ hạt nhân. Qua kết quả từ bảng thống kê, ta nhận thấy khi đi qua vật chất, sự tương tác của bức xạ với electron của lớp vỏ nguyên tử lớn hơn sự tương tác với hạt nhân của nguyên tử chất hấp thụ, trừ trường hợp hấp thụ nơtron.

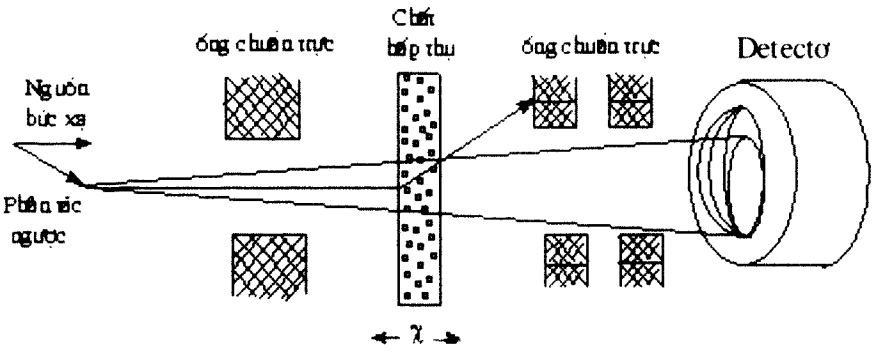
Bảng 2.1. Quá trình tương tác của bức xạ hạt nhân với vật chất (tiết diện phản ứng σ tính ở vùng năng lượng 1 MeV với Z = 20) [3]

	Hạt phản ứng và tương tác	Loại phản ứng	σ (barn)	Tên quá trình
1	**Proton và các ion mang điện nặng**			
1a	Electron nguyên tử	Kích thích và ion hóa nguyên tử	$\leq 10^5$	Ion hóa, kích thích nguyên tử
1b	Hạt nhân nguyên tử	Tán xạ đàn hồi	≤ 10	Tán xạ trên hạt nhân
1c	,,	Tán xạ không đàn hồi	< 1	Kích thích hạt nhân
1d	,,	Bắt hạt và hình thành những hạt nhân phức tạp	$\leq 0,1$	Sự biến đổi hạt nhân
2	**Electron (β^-, β^+) phản ứng với**			
2a	Electron nguyên tử	Kích thích và ion hóa nguyên tử	$> 10^2$	Ion hóa, kích thích nguyên tử
2b	,,	Hạt β^+ bị biến mất và 2, 3 photon được hình thành	100%	Sự biến mất của positron
2c	Trường điện hạt nhân	Tán xạ phát photon (hν) $E_e >> 1$ MeV	> 1	Phát bức xạ hãm
3	**Tia γ phản ứng với**			
3a	Trường của electron nguyên tử	Tán xạ mà không mất năng lượng	$\leq 0,01$	Tán xạ kết hợp
3b	Electron tự do (lớp ngoài)	Tán xạ kèm theo mất năng lượng và gây ra sự ion hóa		Tán xạ Compton

	Hạt phản ứng và tương tác	Loại phản ứng	σ (barn)	Tên quá trình
3c	Electron liên kết	Hấp thụ hoàn toàn và phát electron	≤ 10	Hiệu ứng quang điện
3d	Trường lực hạt nhân	Tia γ biến mất và tạo cặp e^+-e^- (E > 1,02 MeV)		Hiệu ứng tạo cặp
3e	Hạt nhân nguyên tử	Tia γ bị tán xạ nhưng không mất năng lượng	≤ 10^3	Hiệu ứng Mosbauer
3f	,,	Tia γ tán xạ kèm mất năng lượng		Kích thích hạt nhân
3g	,,	Tia γ bị hấp thụ bởi hạt nhân và dẫn đến biến đổi hạt nhân		Kích thích hạt nhân
4	**Nơtron phản ứng với**			
4a	Hạt nhân nguyên tử	Nơtron bị tán xạ và mất năng lượng	≤ 10	Làm chậm nơtron
4b	,,	Nơtron bị bắt và dẫn đến chuyển dịch hạt nhân	≤ 10^4	Bắt nơtron

Khi bức xạ hạt nhân tương tác với nguyên tử chất hấp thụ nó có thể chuyển một phần năng lượng của mình cho nguyên tử đó. Nếu năng lượng chuyển dịch là đủ lớn thì gây ra hiện tượng ion hóa và kết quả là xuất hiện cặp ion (ion dương và electron). Electron được phát ra, nếu có năng lượng đủ lớn lại có thể gây ra hiện tượng ion hóa thứ cấp đối với các nguyên tử khác. Số electron thứ cấp thường lớn hơn số electron sơ cấp nhưng động năng trung bình của electron thứ cấp lại nhỏ hơn của electron sơ cấp. Trong các trường hợp mà sự chuyển dịch năng lượng thấp thì chỉ xảy ra kích thích nguyên tử chất hấp thụ. Các nguyên tử được kích thích này nhanh chóng chuyển về trạng thái có mức năng lượng thấp hơn bằng việc phát ra bức xạ điện tử như tia X, ánh sáng nhìn thấy.

Người ta có thể đo sự hấp thụ bức xạ hạt nhân bằng thực nghiệm theo sơ đồ sau:



Hình 2.1. Sơ đồ thiết bị đo sự giảm cường độ bức xạ khi đi qua một lớp chất hấp thụ có chiều dày x

Nguồn bức xạ được dùng thường là nguồn điểm. Mối quan hệ giữa tốc độ phân rã A của nguồn và tốc độ đếm được biểu diễn bằng phương trình:

$$R = \psi . A$$

Hệ số đếm ψ bao gồm các yếu tố:

$$\Psi = \psi_{mẫu} \cdot \psi_{hấp\ thụ} \cdot \psi_{detectơ} \cdot \psi_{hình\ học}$$

Trong điều kiện lý tưởng tức là không có hiện tượng tự hấp thụ hoặc tán xạ ở trong mẫu ($\psi_{mẫu} = 1$), không có sự hấp thụ bức xạ ở khoảng cách giữa mẫu và cửa sổ detectơ ($\psi_{hấp\ thụ} = 1$) và dectectơ có độ nhạy 100% ($\psi_{detectơ} = 1$).

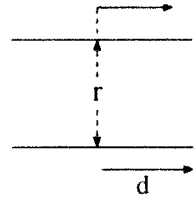
Hệ số hình học $\psi_{hình\ học} = 1$ đối với góc 4π tức là đối với detectơ hình cầu.

$$\Psi_{hình\ cầu} \approx \frac{S_{detectơ}}{4\pi r^2}$$

Nếu cửa sổ detectơ là hình tròn bán kính S cách nguồn d khoảng cách r thì:

$$\Psi_{hình\ cầu} = \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{1+S^2}{r^2}\right)^{-1/2}\right] k.$$

Với mẫu là nguồn điểm thì k = 1s.



Hoạt độ đo được tỷ lệ với thông lượng hạt đến detectơ ϕ.

$$R = k_{det} . \phi.$$

với $k_{det} = S_{det} . \psi_{det}$ và $\phi = \psi_{hấp\ thụ} . \phi_o$

$$\phi_o = \psi_{mẫu} . n. A/4\pi r^2$$

ϕ_o là thông lượng hạt (số hạt/cm^2.s) đến detectơ từ nguồn khi $\psi_{hấp\ thụ} = 1$ và n là số hạt được phát ra bởi phân rã (n > 1 chỉ trong phân rã γ sau khi đã phân rã α, β).

2.2. ĐỘ ION HÓA RIÊNG

a) Độ ion hóa riêng: là số cặp ion được tạo ra trên một đơn vị đường đi của bức xạ hạt nhân. Độ ion hóa riêng được xác định bằng độ hao phí năng lượng của bức xạ hạt nhân trên một đơn vị đường đi vì sự ion hóa là $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ion\ hóa}$.

Đối với các hạt mang điện nặng nói chung và hạt α nói riêng thì độ ion hóa riêng được tính theo công thức Bete – Block.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ion\ hóa} = \frac{4\pi.z^2.e^4.L.Z}{m_o.v^2}\left[\ln\frac{2m_o.v^2}{I} - \ln(1-\beta^2) - \beta^2\right] \qquad (2.1)$$

trong đó: I : Thế ion hóa trung bình của nguyên tử môi chất;

Z : Số thứ tự của nguyên tử môi chất;

z : Điện tích của hạt mang điện;

m_o : Khối lượng tĩnh của electron;

v : Vận tốc của hạt mang điện;

L : Mật độ nguyên tử của môi chất;

β = v/C (với C là vận tốc ánh sáng).

Độ ion hóa riêng của hạt α thường rất lớn. Do vậy quãng chạy của hạt α trong vật chất nói chung là rất ngắn.

Độ ion hóa riêng của hạt β khi đi qua vật chất được mô tả bằng phương trình Bete:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ion hóa}} = \frac{2\pi e^4 . LZ}{m_o . v^2}\left[\ln\frac{2m_o . v^2 . E}{2I^2(1-\beta^2)} - \ln 2(2\sqrt{1-\beta^2} + 1 - \beta^2)\right] \qquad (2.2)$$

trong đó:

E : Là động năng của electron;

m_o, v : Khối lượng tĩnh và vận tốc của electron;

I : Thế ion hóa trung bình của nguyên tử môi trường

($I = 13,5.Z.1,6.10^{-13}$ Jun);

$\beta = v/C$ (với C là vận tốc ánh sáng);

Độ ion hóa riêng được dùng để xem xét độ hao phí năng lượng của bức xạ hạt nhân do sự ion hóa. Khi quan tâm đến môi trường hấp thụ, người ta sử dụng tốc độ hấp thụ năng lượng tuyến tính của môi trường. Đại lượng xác định tốc độ hấp thụ năng lượng nói trên là "*độ truyền năng lượng tuyến tính*" LET được xác định bằng biểu thức:

$$LET = \frac{dE}{dx}$$

dE là năng lượng trung bình mà bức xạ hạt nhân truyền cho môi trường chất hấp thụ trong quãng đường dx mà nó đi qua. Nó cũng chính là độ mất năng lượng trung bình trên một đơn vị đường đi của bức xạ hạt nhân.

Đơn vị LET thường là KeV/μm.

b) Quãng chạy của bức xạ hạt nhân trong vật chất

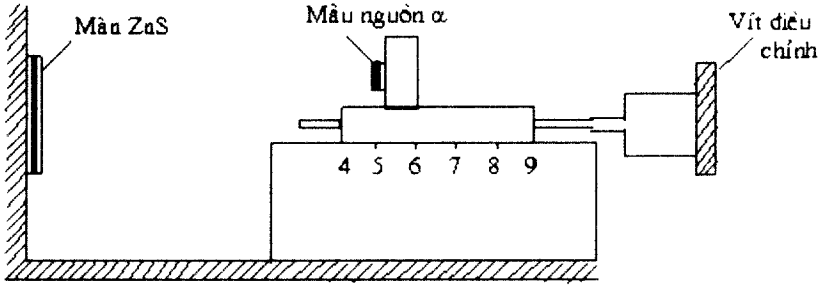
Quãng chạy của bức xạ hạt nhân trong môi trường vật chất nào đấy là chiều dày của lớp vật chất đó đủ để hấp thụ toàn bộ chùm bức xạ hạt nhân mà nó đi qua. Mỗi một loại bức xạ hạt nhân có những đặc điểm riêng về quãng chạy của nó trong vật chất như là đường thẳng hoặc đường zích zắc...

2.3. TƯƠNG TÁC CỦA HẠT α VÀ CÁC HẠT MANG ĐIỆN NẶNG VỚI VẬT CHẤT

Cơ chế tương tác của proton và các hạt mang điện nặng với vật chất về cơ bản giống như tương tác của hạt α. Khi tương tác với vật chất, hạt α sẽ mất dần năng lượng do xảy ra một trong những quá trình sau đây:

- Tán xạ đàn hồi và không đàn hồi trên hạt nhân nguyên tử môi trường. Trong trường hợp tán xạ đàn hồi sẽ dẫn đến sự lệch hướng của hạt α, còn nếu tán xạ không đàn hồi có thể dẫn đến phản ứng hạt nhân. Quá trình tương tác với hạt nhân nguyên tử môi trường xảy ra với xác suất rất thấp và chỉ có khả năng với hạt α có năng lượng khá lớn.

- Tán xạ đàn hồi và không đàn hồi trên các electron của nguyên tử môi trường. Kết quả của quá trình tương tác này là dẫn đến sự kích thích hoặc ion hóa nguyên tử môi trường. Quãng chạy của hạt α trong một lớp vật chất nào đấy là chiều dày của lớp vật chất đó đủ để hấp thụ toàn bộ chùm hạt α mà nó đi qua. Vì khối lượng của hạt α lớn hơn nhiều so với khối lượng của electron nên sự lệch hướng của hạt α sau va chạm là không đáng kể. Do vậy, quãng chạy của hạt α trong vật chất được xem là đường thẳng. Có thể quan sát đường đi của chùm hạt α trong chất khí nhờ buồng sương. Để xác định quãng chạy của hạt α trong không khí ta có thể sử dụng hệ thí nghiệm sau đây:



Hình 2.2. Sơ đồ thiết bị đo quãng chạy của hạt α trong không khí

Trong thí nghiệm, màn ZnS sẽ phát sáng khi có hạt α đập vào. Điều chỉnh khoảng cách từ nguồn đến màn ZnS cho tới khi cường độ phát quang của màn ZnS giảm xuống bằng 0. Khoảng cách này chính là quãng chạy của hạt α.

Khi tương tác với vật chất còn xuất hiện hiện tượng tán xạ ngược của hạt α. Dưới sự hướng dẫn của Rutherford, Geiger và Mardsen đã nghiên cứu tương tác của hạt α với tấm vàng mỏng (độ dày khoảng 5.10^{-7} m). Các nhà khoa học đã quan sát thấy hầu hết hạt α đi qua được tấm vàng mà không bị lệch hướng. Tuy nhiên, có một số rất nhỏ hạt α lại bắn ngược trở lại, tức là chúng bị tán xạ ngược 180°. Vì khối lượng của hạt α là tương đối lớn nên hiện tượng này được giải thích bằng giả thiết sau: Hầu hết không gian xung quanh nguyên tử là trống nên các hạt α có thể qua được khoảng trống này, chỉ một vài hạt bị lệch hướng với góc lớn. Điều này chỉ có thể xảy ra khi có một lực đẩy khá lớn giữa các hạt α và nguyên tử vàng. Vì hạt α mang điện dương nên trên một vùng nhỏ của nguyên tử vàng sẽ phải mang điện dương. Điều này có nghĩa là toàn bộ điện tích dương và khối lượng đã được tập trung vào một vùng rất nhỏ của nguyên tử. Vùng này được gọi là hạt nhân của nguyên tử.

Hạt α từ các nguồn phóng xạ tự nhiên có năng lượng khoảng 4 MeV ÷ 9 MeV. Do tương tác mạnh với vật chất mà năng lượng của nó giảm mạnh trên đường đi. Quãng chạy của hạt α trong chất rắn và chất lỏng chỉ vài cm. Quãng chạy của hạt α trong không khí thì dài hơn và trong điều kiện chuẩn nhiệt độ và áp suất được tính theo công thức:

$$R = 0{,}31.E_{\alpha}^{3/2} \text{ (cm)} \tag{2.3}$$

$$R = 0{,}4.E_{\alpha}^{3/2} \text{ (mg/cm}^2\text{)} \tag{2.4}$$

Quãng chạy của hạt α trong vật liệu khác được tính theo công thức:

$$R_Z = 0{,}173.\ E_{\alpha}^{3/2}.A_Z^{1/3} \text{ (mg/cm}^2\text{)} \tag{2.5}$$

Trong đó A_Z là khối lượng của nguyên tử môi trường. Ngoài ra Brek-Kliman còn đưa ra công thức:

$$R_A = \frac{R.\sqrt{M}}{\rho}.3.10^{-4}$$

trong đó: R_A : Quãng chạy của hạt α trong môi chất A ;

R : Quãng chạy của hạt α trong không khí;

ρ : Mật độ của môi chất A;

M : Nguyên tử gam của môi chất A.

Nếu môi chất là vật liệu có thành phần phức tạp chứa các nguyên tố có nguyên tử lượng W_1, W_2, W_3,... với quãng chạy của hạt α tương ứng là R_1, R_2, R_3... thì quãng chạy của hạt α trong môi chất hỗn hợp ấy được tính bằng công thức sau đây:

$$\frac{1}{R} = \frac{W_1}{R_1} + \frac{W_2}{R_2} + \frac{W_3}{R_3} + \ldots$$

Năm 1911, nhà bác học Đức Geigher và Nulall đã thiết lập được mối quan hệ giữa quãng chạy của hạt α trong không khí và hằng số phân rã của nguồn phóng xạ như sau:

$$\lg\alpha = a + b\lg R$$

với a: Hằng số đối với một họ phóng xạ;

b: Hằng số chung cho cả 3 họ phóng xạ.

Vì hạt α bị hấp thụ mạnh khi đi qua vật chất nên việc che chắn hạt α tương đối đơn giản, thậm chí có thể chỉ dùng một tờ giấy là đủ.

2.4. TƯƠNG TÁC CỦA BỨC XẠ β VỚI VẬT CHẤT

Bức xạ β được chia làm 2 loại là bức xạ β^- (electron) và bức xạ β^+ (positron). Khi nghiên cứu về hóa học phóng xạ, sự quan tâm chủ yếu là bức xạ β^- nên khi nói bức xạ β thì được hiểu là bức xạ β^-.

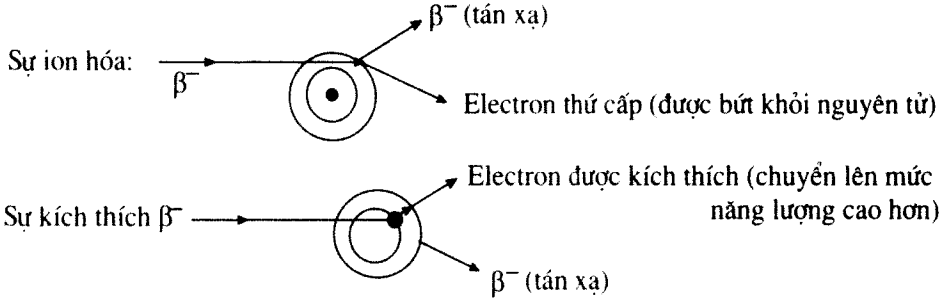
Tùy thuộc vào năng lượng của tia β mà cơ chế hao phí năng lượng của nó khi đi qua lớp vật chất cũng khác nhau. Cũng giống như các hạt mang điện khác, khi tia β đi qua vật chất đều xảy ra tương tác của nó với hạt nhân hoặc với electron của nguyên tử môi trường.

a) Khi E_β < 0,5 MeV

Thường xảy ra tán xạ đàn hồi của electron trên hạt nhân và xác suất xảy ra quá trình này lớn hơn nhiều so với proton và nơtron. Xác suất xảy ra tán xạ đàn hồi trên hạt nhân tỷ lệ với Z^2 của nguyên tử môi trường. Trong trường hợp này, các electron hầu như không bị mất năng lượng mà chỉ thay đổi đáng kể hướng chuyển động của mình.

b) Khi E_β < 1 MeV

Cơ chế mất năng lượng chủ yếu là sự tán xạ không đàn hồi trên các electron liên kết của nguyên tử môi trường và kết quả là xảy ra sự kích thích hoặc ion hóa nguyên tử môi trường.



Các electron thứ cấp với năng lượng cao có thể gây ra sự ion hóa thứ cấp tiếp theo và quá trình ion hóa thứ cấp này có thể chiếm 70 ÷ 80% tổng số ion hóa của quá trình hấp thụ tia β.

Năng lượng mà tia β truyền cho các electron của nguyên tử môi trường phụ thuộc vào năng lượng của tia β. Khả năng truyền năng lượng của tia β khi tốc độ của nó thấp hoặc cao hơn tốc độ của ánh sáng trong chân không là khác nhau.

Khi $E_\beta < m_e.C^2$ thì năng lượng của tia β bị tiêu hao vì sự ion hóa sẽ là:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ion hóa}} = \frac{4\pi.e^4.n.Z}{m_e.v^2} \ln \frac{1,66.m_e.v}{2I} \qquad (2.6)$$

với n : Số nguyên tử môi trường trong 1 đơn vị thể tích môi chất;

Z : Số thứ tự của nguyên tử môi trường;

v : Vận tốc của tia β.

Khi $E_\beta > m_e.C^2$ thì năng lượng của tia β bị tiêu hao vì sự ion hóa sẽ là:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ion hóa}} = \frac{2\pi e^4.n.Z}{m_e.C^2} \ln\left(\frac{E^3}{2m_e.C^2.I^2} + \frac{1}{8}\right) \qquad (2.7)$$

c) Khi tia β có năng lượng khá lớn

Cơ chế mất năng lượng của tia β chủ yếu là sự hãm bức xạ bởi trường Culong của hạt nhân. Khi tiến đến gần hạt nhân, electron bị hút bởi trường tích điện dương mạnh của hạt nhân và làm cho nó bị thay đổi đột ngột hướng chuyển động, mất năng lượng dưới dạng phát ra bức xạ điện từ (còn được gọi là bức xạ hãm). Sự mất năng lượng do phát bức xạ hãm tỉ lệ thuận với năng lượng của electron và số thứ tự Z của nguyên tử môi trường.

$$f = 3{,}5.10^{-4}.Z.E_{\beta\ max} \qquad (2.8)$$

f : Là phần năng lượng của electron chuyển thành bức xạ hãm;

$E_{\beta\ max}$: Năng lượng cực đại của electron.

Độ hao phí năng lượng của tia β do phát bức xạ hãm là:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{tia\ X} = \frac{4z^2.e^2.n}{137m_e^2.C^4}(E+m_e.C^2)\left[\ln\frac{2(E+m_e.C^2)}{m_e.C^2} - \frac{1}{3}\right] \qquad (2.9)$$

Như vậy, tổng hao phí năng lượng của tia β trên một đơn vị đường đi sẽ là:

$$\frac{dE}{dx} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{ion\ hóa} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{tia\ X} \qquad (2.10)$$

Ta có tỉ số mất năng lượng vì phát bức xạ hãm và gây ra sự ion hóa là:

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{tia\ X}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ion\ hóa}} \approx \frac{E.Z}{800} \qquad (2.11)$$

Với nhôm (Z = 13), khi electron có năng lượng 1 MeV tương tác thì chỉ 1% năng lượng này bị mất do phát bức xạ hãm và 99% bị mất vì sự ion hóa. Với chì (Z = 82), thì 10% bị mất do phát bức xạ hãm. Sự phát bức xạ hãm tỉ lệ với số thứ tự Z của nguyên tử môi trường nên vật liệu dùng để che chắn tia β trong trường hợp này thường được làm từ các vật liệu nhẹ.

d) Phát bức xạ Trerenkov

Khi các hạt tích điện đi qua môi trường trong suốt như nước, thủy tinh với vận tốc lớn hơn vận tốc ánh sáng ở môi trường đó thì sẽ phát ra bức xạ ánh sáng có màu xanh da trời đậm. Bức xạ này do Trerenkov phát hiện ra nên nó được gọi là bức xạ Trerenkov. Như đã biết, tốc độ ánh sáng trong một môi chất nào đấy phụ thuộc vào chiết suất của môi chất theo biểu thức:

$$C_A = \frac{C}{n_A}$$

với C_A là vận tốc ánh sáng trong môi chất A; C là vận tốc của ánh sáng trong không khí còn n_A là chiết suất của môi chất A.

Ví dụ, với nước có chiết suất n = 1,337 thì vận tốc của ánh sáng trong nước sẽ là :

$$\frac{C}{n_A} = 3.10^8/1,337 = 2,2.10^8 \text{ m/s}$$

Vận tốc này tương ứng với năng lượng khoảng 0,26 MeV. Như vậy, để có được bức xạ Trerenkov hạt β phải có năng lượng ít nhất là 0,26 MeV. Tuy nhiên, trên thực tế để quan sát dễ dàng bức xạ này thì năng lượng của hạt β phải lớn hơn 0,5 MeV.

Khi hạt β có vận tốc v > (C/n) thì có khả năng bị mất năng lượng khi đi qua môi trường trong suốt nhờ phát bức xạ Trerenkov.

Với các electron nhanh thì việc mất năng lượng do phát bức xạ Trerenkov chỉ ≤ 0,1% so với việc mất năng lượng bởi các quá trình khác.

Do kết quả của những quá trình trên mà khi đi qua vật chất sau một lần tán xạ sơ cấp, hạt β có thể mất đi phần lớn năng lượng của mình và bị lệch hướng đáng kể (vì có khối lượng nhỏ). Do vậy, đường đi của hạt β trong vật chất là một đường gấp khúc. Người ta đã đưa ra công thức thực nghiệm biểu diễn mối liên hệ giữa quãng chạy của hạt β ở trong nhôm với E_{max}.

$$R = 0,542.E_{max} - 0,133 \qquad (2.12)$$

Quãng chạy của tia β trong môi chất được tính theo công thức thực nghiệm dưới đây:

$$R = \frac{1}{1.500} \cdot E_{\beta max}^{5/3} \qquad \text{với } E_{\beta max} < 0,2 \text{ MeV}$$

$$R = 0,15\ E_{\beta max} - 0,0028 \qquad \text{với } 0,03 < E_{\beta max} < 0,15 \text{ MeV}$$

$$R = 0,407\ E_{\beta max}^{1,38} \qquad \text{với } 0,15 < E_{\beta max} < 0,8 \text{ MeV}$$

$$R = 0,524\ E_{\beta max} - 0,133 \qquad \text{với } E_{\beta max} > 0,8 \text{ MeV}$$

$$R = 0,571\ E_{\beta max} - 0,161 \qquad \text{với } E_{\beta max} > 1 \text{ MeV.}$$

Cường độ chùm tia β đi qua lớp vật chất giảm theo hàm mũ:

$$I = I_o \cdot e^{-(\mu/\rho).d} = I_o \cdot e^{-\mu.x} \qquad (2.13)$$

μ : Hệ số hấp thụ tuyến tính;

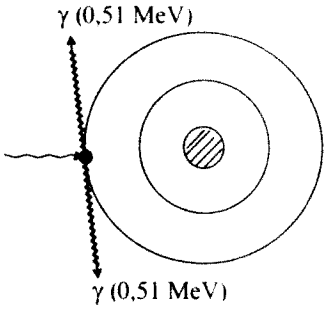
ρ : Mật độ chất hấp thụ tính bằng g/cm^3;

d : Chiều dày khối của lớp hấp thụ tính bằng g/cm^2;

x : Chiều dày của lớp hấp thụ tính bằng cm.

e) Sự hủy diệt của bức xạ β^+

Như đã biết, trong phân rã β^+ có positron được phát ra. Positron là phản hạt của electron nên nó rất kém bền. Thời gian bán hủy của nó là thời gian cần thiết để giảm vận tốc của nó về giá trị không và vào khoảng 10^{-10} giây. Nếu positron tương tác với electron trong thời gian này thì hai hạt (electron và positron) sẽ được chuyển thành bức xạ điện từ, bức xạ gamma. Quá trình này được gọi là quá trình "*Hủy diệt*". Khối lượng tĩnh của positron và electron đều bằng 0,51 MeV. Như vậy, sẽ có năng lượng 2 × 0,51 MeV = 1,02 MeV được phát ra trong quá trình hủy diệt nói trên. Positron có năng lượng > 1,02 MeV khi tương tác với electron của nguyên tử môi trường có thể xảy ra hiện tượng tạo cặp bức xạ γ. Hai tia gamma được phát ra thường có năng lượng 0,51 MeV và tạo với nhau một góc 180°. Xác suất xảy ra hiện tượng tạo cặp tia gamma là 90%. Khoảng 10% xảy ra hiện tượng chỉ phát một tia gamma có năng lượng 1,02 MeV. Cũng xuất hiện trường hợp phát 3 tia gamma nhưng tổng năng lượng của chúng vẫn là 1,02 MeV.



Hình 2.3. Mô tả hiện tượng tạo cặp bức xạ gamma

2.5. TƯƠNG TÁC CỦA TIA GAMMA VỚI VẬT CHẤT

a) Phân biệt tia γ và tia X

Tia γ và tia X có tính chất tương tự nhau nhưng khác nhau ở chỗ: tia X do Rontghen phát hiện vào năm 1895 nên còn được mang tên ông là tia "Rontghen". Tia X được phát ra từ lớp vỏ electron của nguyên tử khi electron chuyển từ trạng thái có năng lượng cao xuống trạng thái có năng lượng thấp hơn (tia X điển hình), hoặc được phát ra khi electron bị hãm lại trong trường hạt nhân (bức xạ hãm). Tia X có năng lượng khoảng 100 eV ÷ 100 KeV, tức là có bước sóng từ 10 nm ÷ 10 pm. Tia X cứng có bước sóng từ 0,01 nm ÷ 0,1 nm còn tia X mềm có bước sóng từ 0,1 nm ÷ 10 nm.

Tia gamma được Paul Villard phát hiện ra vào năm 1900 và sau đó được Emest Rutherford đặt tên là tia "Gamma" vào năm 1903. Tia γ được phát ra từ hạt nhân nguyên tử khi hạt nhân chuyển từ trạng thái có năng lượng cao về trạng thái có năng lượng thấp. Năng lượng của tia γ khoảng từ 10 KeV đến 10^4 MeV tương ứng với bước sóng từ 0,1 nm ÷ 10^{-7} nm.

Như vậy, có khoảng năng lượng xen phủ của tia X và tia γ. Các electron có năng lượng lớn hơn 10 MeV khi tương tác với trường hạt nhân của các nguyên tử có nguyên tử số lớn có thể phát ra các tia hãm "cứng", thường cũng được gọi là bức xạ γ vì nó có năng lượng rất lớn. Căn cứ vào năng lượng của bức xạ γ mà người ta chia làm 2 loại: bức xạ γ cứng và bức xạ γ mềm. Tia X và tia γ đều là bức xạ điện từ nên cơ chế tương tác với vật chất là giống nhau.

b) Tương tác của bức xạ gamma với vật chất

Vì là hạt không mang điện và không có khối lượng nên tương tác của bức xạ γ với vật chất về cơ bản rất khác với tương tác của tia α và β. Khi tương tác với vật chất, các hạt tia α và β mất năng lượng trong một chuỗi các va chạm liên tiếp còn các lượng tử γ mất năng lượng của mình hầu như chỉ trong một hoặc một vài tương tác. Tương tác của tia γ với vật chất hầu như không gây ra hiện tượng ion hóa trực tiếp như các hạt tích điện (chỉ electron thứ cấp mới có thể gây ra sự ion hóa) mà tùy thuộc vào năng lượng nó có thể tương tác với electron của lớp vỏ nguyên tử, với trường hạt nhân và với hạt nhân nguyên tử. Tiết diện của các quá trình cũng phụ thuộc vào số Z của môi trường.

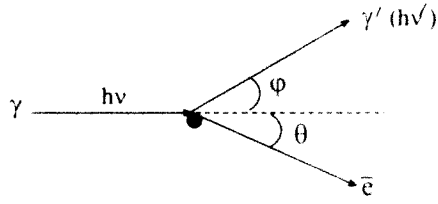
Cần chú ý rằng, một trong những hiện tượng quan trọng nhất khi tương tác với vật chất là hiện tượng tán xạ của bức xạ gamma. Tùy thuộc vào năng lượng mà có thể xảy ra hiện tượng tán xạ Rayleigh, Thomson và Compton khi tương tác với electron của nguyên tử hoặc có thể gây ra phản ứng hạt nhân (γ, γ) hay (γ, γ').

- *Tán xạ Rayleigh:* Xảy ra chủ yếu với tia γ có năng lượng nhỏ khi tương tác với nguyên tố nặng hoặc hợp chất của chúng. Góc tán xạ tương đối nhỏ. Trường điện từ của bức xạ gamma làm phân cực các electron của nguyên tử và dẫn đến phát bức xạ thứ cấp. Độ dài sóng của bức xạ sau tán xạ không thay đổi so với ban đầu tức là xảy ra tán xạ đàn hồi. Tán xạ Reyleigh xảy ra chủ yếu với các electron liên kết của nguyên tử môi trường và tiết diện của quá trình tỉ lệ với Z^2 của nguyên tử môi trường.

- *Tán xạ Thomson:* Tán xạ Thomson xảy ra cả với trường hợp tia X và tia γ khi tương tác với vật chất. Tán xạ Thomson là tán xạ đàn hồi của bức xạ gamma có năng lượng nhỏ. Độ dài sóng của bức xạ sau tán xạ không thay đổi so với ban đầu tức là tán xạ này là tán xạ đàn hồi. Tán xạ Thomson thường xảy ra với các electron tự do của nguyên tử môi trường và tiết diện của quá trình tỉ lệ với Z của nguyên tử môi trường.

- *Tán xạ Compton*: Lý thuyết cổ điển về sự tán xạ của bức xạ điện từ có giá trị chỉ khi năng lượng của bức xạ nhỏ hơn rất nhiều so với biểu thức $m.c^2$, tức là ở vùng năng lượng nhỏ. Hiện tượng này lần đầu được nghiên cứu bởi Compton. Đây là tán xạ không đàn hồi và xảy ra chủ yếu với

tia γ có năng lượng cao từ vài chục KeV đến vài MeV. Tán xạ Compton là quá trình tương tác của tia γ với electron tự do (ở quỹ đạo ngoài) của nguyên tử môi trường, trong đó tia γ truyền một phần năng lượng của mình cho electron nào đó của nguyên tử để bứt nó ra khỏi nguyên tử, còn tia γ thì bị giảm năng lượng và lệch hướng so với ban đầu. Đây có thể xem như quá trình tán xạ không đàn hồi của tia γ lên electron tự do và tiết diện của quá trình tỉ lệ với Z của nguyên tử môi trường.



Hình 2.4. Minh họa hiệu ứng tán xạ Compton

$$E_{\gamma'} = E_o (1 + qE_o) \tag{2.14}$$

$$E_{\bar{e}} = \frac{q.E_o}{(1 + q.E_o)} \tag{2.15}$$

M_o : khối lượng tĩnh của electron, φ là góc tán xạ của tia γ .

E_o : là năng lượng của tia γ.

Tiết diện của quá trình tán xạ Compton tỉ lệ thuận với điện tích Z của nguyên tử môi trường và tỷ lệ nghịch với năng lượng của tia γ.

$$\sigma_{compton} \sim \frac{Z}{E_o}$$

Electron được bứt ra khỏi nguyên tử có khả năng tương tác với nguyên tử khác của môi trường dẫn đến hiện tượng kích thích hoặc ion hóa chúng một cách trực tiếp như hạt β.

- Hiệu ứng quang điện

Khi va chạm với electron của nguyên tử môi trường, tia gamma truyền toàn bộ năng lượng của mình cho electron để bứt nó ra khỏi nguyên tử còn tia gamma thì biến mất. Electron bứt ra này được gọi là *quang electron*. Động năng của quang electron được tính bằng biểu thức:

$$E_e = E - E_{lk}$$

trong đó: E là năng lượng của bức xạ gamma và E_{lk} là năng lượng liên kết của electron trên quỹ đạo trước khi bị bứt ra.

Hiệu ứng quang điện chỉ xảy ra khi năng lượng của bức xạ gamma lớn hơn E_{lk} và chủ yếu ở vùng năng lượng thấp và trung bình ($E_{lk} < E < 1$ MeV).

Tiết diện của hiệu ứng quang điện phụ thuộc chủ yếu vào năng lượng của tia γ và số thứ tự Z của nguyên tử môi trường:

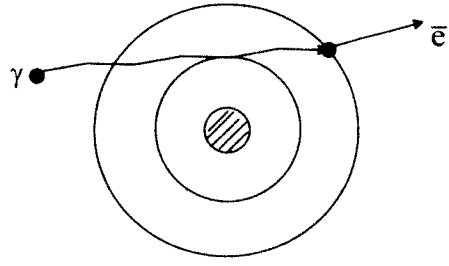
$$\sigma_{photo} \sim \frac{Z^{4,1}}{E^{3/2}} \text{ khi } E \geq E_K;$$

$$\sigma_{photo} \sim \frac{Z^5}{E} \text{ khi } E >> E_K.$$

trong đó: E là năng lượng của tia γ;

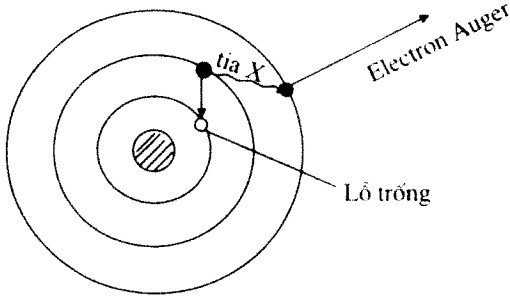
E_K là năng lượng liên kết của electron ở lớp K.

Như vậy, hiệu ứng quang điện xảy ra với tiết diện rất lớn đối với các nguyên tố nặng ngay cả ở vùng năng lượng cao của tia γ, còn với nguyên tố nhẹ (ví dụ cơ thể sinh học), hiệu ứng quang điện chỉ xảy ra đáng kể với tia γ có năng lượng thấp.



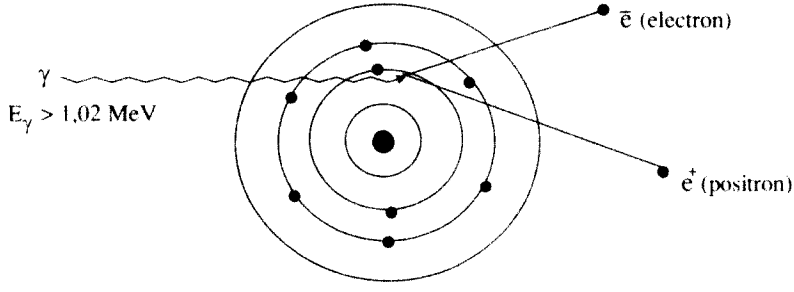
Hình 2.5. Minh họa hiệu ứng quang điện

Khi electron được bứt ra từ một lớp vỏ nào đấy của nguyên tử (ví dụ lớp K) thì sẽ tạo ra một lỗ trống. Electron từ lớp ngoài sẽ chuyển xuống. Quá trình này sẽ phát ra tia X hay các điện tử Auger. Điện tử Auger được phát ra khi năng lượng của tia X được chuyển cho một electron khác trong cùng nguyên tử và bứt nó ra khỏi lớp vỏ nguyên tử.



Hình 2.6. Minh họa hiện tượng phát điện tử Auger

- *Hiệu ứng tạo cặp electron-positron*: Hiệu ứng tạo cặp là kết quả tương tác của tia γ với toàn bộ nguyên tử môi trường. Quá trình này xảy ra khi tia γ có năng lượng $\geq 2.m_e.C^2 = 1{,}02$ MeV đi qua điện trường của hạt nhân, nó được chuyển hóa thành một cặp electron – positron.



Hình 2.7. Minh họa hiệu ứng tạo cặp

Sự biến đổi năng lượng thành khối lượng như trên phải xảy ra gần một hạt nào đó để hạt này chuyển động giật lùi giúp tổng động lượng được bảo toàn. Quá trình tạo cặp xảy ra chủ yếu ở gần hạt nhân vì động năng chuyển động giật lùi của hạt nhân rất nhỏ nên phần năng lượng còn dư sẽ biến thành động năng của hai hạt electron và positron. Quá trình tạo cặp cũng xảy ra ở gần electron nhưng với sác xuất rất nhỏ so với xảy ra gần hạt nhân. Xác suất xảy ra hiệu ứng tạo cặp tỉ lệ thuận với năng lượng của tia γ và tỉ lệ thuận với bình phương số thứ tự Z của nguyên tử môi trường.

$$\sigma_{tạo\ cặp} = k.Z^2.f(E_\gamma) \qquad (2.16)$$

trong đó: $\sigma_{tạo\ cặp}$ là tiết diện của quá trình tạo cặp, k là hằng số, $f(E_\gamma)$ là thừa số phụ thuộc vào năng lượng của tia γ.

Electron được sinh ra sẽ mất dần năng lượng của mình do ion hóa nguyên tử môi trường. Positron khi gặp electron của nguyên tử sẽ bị trung hòa, tức là chúng hủy lẫn nhau. Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng hủy electron-positron.* Khi xảy ra hiện tượng này, hai lượng tử gamma được sinh ra bay ngược chiều nhau và mỗi lượng tử có năng lượng 0,51 MeV.

- *Hấp thụ quang hạt nhân*: Khi tia γ có năng lượng lớn hơn 6 MeV tương tác với hạt nhân nguyên tử môi trường có thể gây ra phản ứng hạt nhân kèm với việc phát ra nơtron, proton, hạt α hay bức xạ γ. Hiện tượng này được gọi là *quang hạt nhân hay quang phân rã.* Khi có năng lượng cao, tia γ còn có khả năng gây ra phản ứng phân hạch với các hạt nhân nặng (sự quang phân hạch).

Từ cơ chế tương tác ở trên ta thấy ba hiệu ứng có vai trò quan trọng là hiệu ứng quang điện, hiệu ứng tán xạ Compton và hiệu ứng tạo cặp.

Tiết diện tương tác toàn phần σ là tổng tiết diện của các quá trình tương tác:

$$\sigma = \sigma_{photo} + \sigma_{compton} + \sigma_{tạo\ cặp}$$

Hệ số hấp thụ tuyến tính (hay hệ số suy giảm tuyến tính) là xác suất xảy ra tương tác trên 1 cm đường đi được tính như sau:

$$\mu = N \cdot \sigma = N\,(\sigma_{photo} + \sigma_{compton} + \sigma_{tạo\ cặp})\ [cm^{-1}]$$

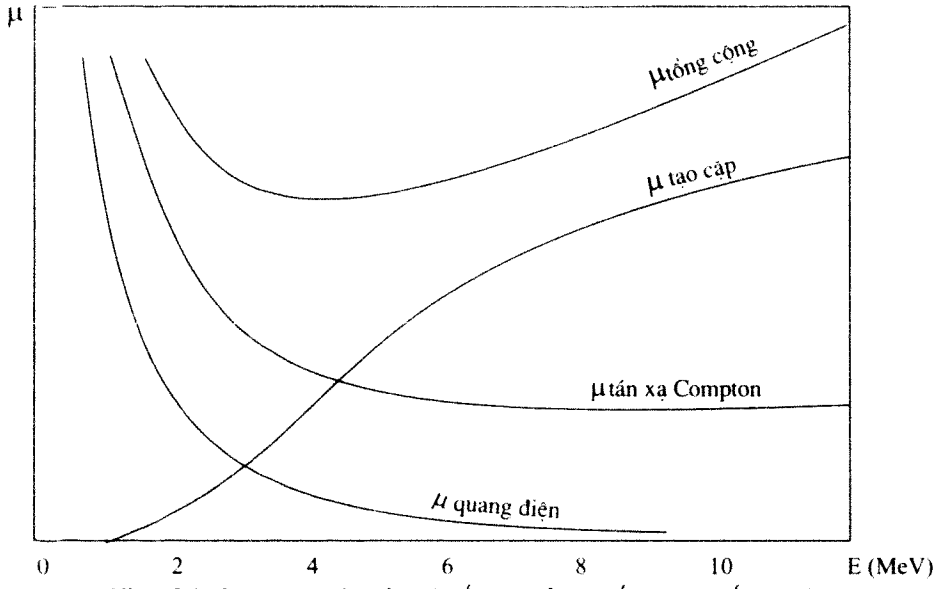
Cường độ của chùm tia γ sẽ suy giảm theo biểu thức:

$$I = I_o \cdot e^{-\mu . x} \qquad (2.17)$$

trong đó: I_o, I là số lượng tia γ trước và sau khi đi qua lớp vật chất có bề dày x (cm).

Bên cạnh hệ số hấp thụ tuyến tính μ người ta còn dùng hệ số hấp thụ khối lượng tính bằng μ/ρ với đơn vị là cm^2/g (ρ là khối lượng riêng của chất hấp thụ tính bằng g/cm^3). Khi dùng hệ số hấp thụ khối lượng (μ/ρ) thì chiều dày lớp hấp thụ sẽ là chiều dày d với đơn vị đo là g/cm^2.

$$I = I_o \cdot e^{-(\mu/\rho).d} \qquad (2.18)$$



Hình 2.8. Sự phụ thuộc của hệ số suy giảm tuyến tính μ đối với chì

Độ hao phí năng lượng của chùm tia γ có thể được xác định từ phương trình:

$$E = E_o \,.\, e^{-(\mu_o/\rho).d} \qquad (2.19)$$

Với hạt nhân nặng các hiệu ứng đều có đóng góp vào μ, song ở miền năng lượng E_γ thấp:

0,2 MeV ÷ 2 MeV : $\mu_{\text{quang điện}}$ là chủ yếu.

0,5 MeV ÷ 5 MeV : μ_{Compton} là chủ yếu.

Lớn hơn 5 MeV : $\mu_{\text{tạo cặp}}$ là chủ yếu.

Với nhôm và các hạt nhân nhẹ thì hệ số μ kéo dài với E_γ từ 10 MeV ÷ 15 MeV do hiệu ứng tạo cặp có ảnh hưởng chỉ ở vùng Eγ cỡ 10 MeV. Hiệu ứng quang điện xảy ra mạnh ở vùng năng lượng E_γ cỡ 100 ÷ 150 KeV. Do năng lượng bức xạ gamma của đồng vị phóng xạ tự nhiên và nhân tạo thường vào khoảng 0,25 ÷ 2,6 MeV nên hệ số suy giảm tuyến tính chủ yếu do hiệu ứng tán xạ Compton đóng góp.

2.6. TƯƠNG TÁC CỦA NƠTRON VỚI VẬT CHẤT

2.6.1. Lịch sử phát hiện ra nơtron

Nơtron là hạt không mang điện nên việc phát hiện ra nó là vô cùng khó khăn. Vì vậy, mặc dù Rutherford đã đưa ra giả thiết về sự tồn tại của nơtron từ năm 1920, nhưng mãi đến năm 1932 các nhà khoa học mới chứng minh được sự tồn tại của nó. Năm 1930, trong nghiên cứu về các mức năng lượng của hạt nhân, Bothe và Becker đã dùng hạt α bắn phá vào hạt nhân beryli. Các ông đã phát hiện thấy một loại bức xạ được phát ra có năng lượng rất lớn (đo được khoảng 5 MeV). Bức xạ này được giả thiết là bức xạ γ của hạt nhân beryli.

Năm 1932, Irene Curie và Frederic Joliot Curie đã làm lại thí nghiệm trên nhưng dùng thiết bị khác để đo năng lượng của bức xạ được phát ra thì thấy rằng giá trị này lớn hơn nhiều so với 5 MeV. Sau đó, Chadwick đã đo và thấy bức xạ này có năng lượng cỡ 50 MeV. Ông cho rằng bức xạ này không phải là bức xạ γ mà phải là một hạt khác trung hòa về điện và năng lượng của nó phải do hạt nhân truyền cho. Những hạt này được gọi là nơtron. Thí nghiệm tìm ra nơtron chính là phản ứng hạt nhân :

$$^{4}_{2}\alpha + {}^{9}_{4}\mathrm{Be} \longrightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

Chadwick đã xác định khối lượng tĩnh của nơtron qua nghiên cứu va chạm đàn hồi với hạt nhân hiđro và nitơ. Kết quả tỉ số khối lượng của nơtron và hạt nhân hiđro là 1,1 : 1.

2.6.2. Nguồn nơtron

Nơtron có thể tồn tại ở trạng thái tự do trong các phân rã nơtron. Tuy nhiên, trường hợp này rất hiếm khi gặp. Nơtron phần lớn được tạo ra bằng phản ứng hạt nhân với các phương pháp khác nhau:

+ Thực hiện phản ứng (α, n); (γ, n); như ^{9}Be(α, n)^{12}C và ^{9}Be(γ, n) ^{8}Be. Dòng của nguồn nơtron thu được là $10^{6} \div 10^{8}$ n/s.

+ Thực hiện sự phân hạch các hạt nhân nặng như phân hạch hạt nhân ^{252}Cf cho dòng nơtron $10^{7} \div 10^{9}$ n/s.

+ Thực hiện phản ứng hạt nhân trong máy phát nơtron: Ở đây các đồng vị ^2D, ^3T hoặc hỗn hợp các đồng vị này được gia tốc trong máy gia tốc thẳng để bắn phá vào bia là các hiđrua kim loại có chứa ^2D, ^3T. Phản ứng hạt nhân xảy ra là:

$$^2H + ^3H \longrightarrow ^4He + n$$

$$^2H + ^2H \longrightarrow ^3He + n$$

Năng lượng của nơtron từ máy phát nơtron vào khoảng 14 MeV. Dòng nơtron thu được là $10^8 \div 10^9$ n/s. Cũng có thể sản xuất nơtron bằng thực hiện phản ứng (p, n) trong máy gia tốc cyclotron: bia dùng ở đây là kim loại Li hoặc Be.

+ Thu nơtron từ lò phản ứng hạt nhân có dòng lớn hơn 10^{12} n/s.

Nơtron được phân loại theo năng lượng:

Nơtron nhiệt có năng lượng $E_n < 0,1$ eV.

Nơtron chậm có $E_n = 0,1$eV $\div$ 100 eV.

Nơtron trung bình và nơtron trên nhiệt có $E_n = 100$ eV $\div$ 100 KeV.

Nơtron nhanh có $E_n > 100$ KeV.

Nơtron lạnh có $E_n \approx 1$ MeV.

2.6.3. Tương tác của nơtron với vật chất

Nơtron không mang điện nên dễ dàng bị bắt bởi các hạt nhân. Tất cả các nguyên tố (trừ heli) đều có các đồng vị phản ứng được với nơtron. Phản ứng này được sử dụng rộng rãi để điều chế các đồng vị phóng xạ nhân tạo. Một vài hạt nhân như bo, cadmi có tiết diện bắt nơtron cực kỳ lớn. Nơtron đóng vai trò quan trọng trong việc sản xuất năng lượng hạt nhân như phản ứng (n, f) của ^{235}U. Tương tác của nơtron với vật chất chủ yếu là tương tác với hạt nhân nguyên tử và thường xảy ra các quá trình tán xạ đàn hồi, tán xạ không đàn hồi và phản ứng hạt nhân kèm theo phát hạt mang điện hoặc bức xạ γ. Nơtron không tương tác với electron của nguyên tử và trường hạt nhân.

Trong va chạm đàn hồi với hạt nhân nguyên tử, nơtron mất năng lượng và từ nơtron nhanh (tất cả các nơtron khi sinh ra đều là nơtron

nhanh) được chuyển thành nơtron nhiệt hoặc trên nhiệt. Kết quả là nơtron sẽ mất dần năng lượng sau mỗi lần tán xạ.

Quá trình đàn hồi giữa nơtron nhanh với hạt nhân môi trường giống như sự va chạm đàn hồi giữa hai viên bi... Theo quy luật bảo toàn năng lượng và động lượng của quá trình tán xạ, ta có:

$$b.E_o \leq E_n \leq E_o$$

trong đó: $b = [(M_A - 1)/(M_A + 1)]$, M_A là khối lượng hạt nhân nguyên tử môi trường, E_o là động năng ban đầu của nơtron, E_n là năng lượng của nơtron sau tán xạ.

Trong công thức trên, $E_n = E_o$ khi nơtron tán xạ về phía trước, còn $E_n = b.E_o$ khi nơtron tán xạ giật lùi về phía sau. Khi va chạm với hạt nhân hiđro thì $b = 0$ dẫn đến $E_n = 0$, do đó nơtron truyền toàn bộ năng lượng của mình cho hạt nhân hiđro trong va chạm. Nhưng với các hạt nhân nặng hơn (b khác 0) thì nơtron không thể truyền toàn bộ năng lượng của mình trong một va chạm được. Như vậy, hạt nhân nhẹ sẽ làm chậm nơtron hiệu quả hơn hạt nhân nặng.

Năng lượng hao phí của nơtron trong một va chạm đàn hồi với hạt nhân nguyên tử được tính theo công thức:

$$E = \frac{4M \cdot E_o}{(M+1)^2} \cos^2 \theta \qquad (2.21)$$

E_o : Năng lượng của nơtron trước va chạm

M : Tỉ số giữa khối lượng của hạt nhân môi trường và khối lượng của nơtron.

θ : Góc tán xạ của nơtron.

Trong quá trình nơtron nhanh được làm chậm xuống nơtron trên nhiệt hoặc nơtron nhiệt thì xác suất hấp thụ chúng tăng dần. Các phản ứng hấp thụ nơtron được quan tâm nhiều trong lĩnh vực an toàn bức xạ hạt nhân. Khi che chắn nơtron nhanh, người ta thường dùng hai loại vật liệu kết hợp là vật liệu nhẹ như nước, parafin để làm chậm nơtron và vật liệu hấp thụ mạnh nơtron như ^{10}B hay ^{113}Cd để hấp thụ nơtron nhiệt.

Sau va chạm đàn hồi, cường độ chùm nơtron giảm theo biểu thức:

$$I = I_0 . e^{-\sigma.N.x} \quad (2.20)$$

trong đó: I và I_0 là cường độ chùm nơtron sau và trước khi đi qua chất hấp thụ có bề dày x;

σ : Tiết diện hấp thụ nơtron của môi trường;

N: Số hạt nhân của môi trường chất hấp thụ trong 1 cm^3.

Khi tương tác với vật chất, nơtron có thể gây ra nhiều phản ứng hạt nhân, trong đó sinh ra các hạt mang điện tích như α, p và bức xạ gamma. Nơtron còn có khả năng gây ra sự phân hạch các hạt nhân nặng như hạt nhân ^{235}U, ^{239}Pu...

2.7. TÁC DỤNG HÓA HỌC CỦA BỨC XẠ HẠT NHÂN VỚI VẬT CHẤT

Ngay sau khi phát hiện ra hiện tượng phóng xạ, người ta đã nhận thấy rằng tia phóng xạ có thể làm biến đổi vật chất. Năm 1901, Pierre Curie cho biết nếu da tiếp xúc với chất phóng xạ thì bị tổn thương và rất khó chữa để lành như cũ. Năm 1902, các nhà khoa học cho thấy chất phóng xạ có thể gây ung thư da, nhưng 5 năm sau đó, người ta lại có thể sử dụng chất phóng xạ vào mục đích chữa bệnh. Một liều phóng xạ mạnh có thể diệt được nấm, vi sinh vật và gây ra những đột biến gen trong thực vật.

Một ampul thủy tinh đựng vài miligam radi để trong bóng tối vài tháng có thể bị rạn nứt do áp lực của khí radon được sinh ra. Khi tiếp xúc với chất phóng xạ, kim loại có thể bị mất khả năng đàn hồi và trở nên dễ vỡ. Chất phóng xạ còn làm thay đổi thành phần hóa học của dung dịch và các chất khí. Nước, amoniac, các hợp chất hữu cơ đơn giản có thể bị phân hủy thành các cấu tử cơ bản có thể kết hợp với nhau tạo nên các hợp chất polyme phức tạp. Sự phân ly phóng xạ nước có thể giải phóng ra H_2 và O_2 hoặc tạo nên H_2O_2. Ngược lại, có thể tổng hợp nước bằng cách chiếu xạ hỗn hợp khí H_2 và O_2.

2.7.1. Những biến đổi hóa học cơ bản

Tác dụng hóa học của bức xạ hạt nhân lên vật chất phụ thuộc vào thành phần của vật chất, bản chất và năng lượng của bức xạ. Khi tương

tác với vật chất, bức xạ hạt nhân có thể gây nên hiện tượng kích thích, ion hóa nguyên tử hoặc phá vỡ hạt nhân nguyên tử. Trong hóa học bức xạ, chúng ta quan tâm chủ yếu đến quá trình kích thích và ion hóa nguyên tử môi trường.

a) Quá trình sơ cấp

Hai quá trình sơ cấp cơ bản là:

+ Kích thích nguyên tử hoặc phân tử môi trường:

$$M \rightsquigarrow M^*$$

+ Ion hóa nguyên tử môi trường:

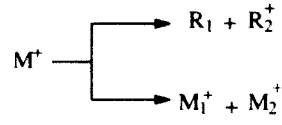
$$M \rightsquigarrow M^+ + \bar{e}$$

Các quá trình sơ cấp này hầu như phụ thuộc không nhiều vào bản chất của chất hấp thụ và trung bình cứ hấp thụ một lượng năng lượng 34 eV thì sinh ra được một cặp ion.

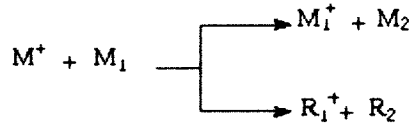
b) Quá trình thứ cấp

Sản phẩm của quá trình sơ cấp gồm các ion dương; electron; phân tử hoặc nguyên tử bị kích thích sẽ tham gia vào quá trình hóa học thứ cấp. Quá trình này phụ thuộc vào loại bức xạ (mật độ của sự ion hóa) cường độ bức xạ và thành phần của vật liệu được chiếu xạ. Quá trình này gồm:

– Các ion phân tử thường không bền nên dễ bị phân hủy thành các gốc tự do và ion , đôi khi phân hủy thành ion phân tử bền và một phân tử khác theo phản ứng:



Các ion dương bền có thể phản ứng với các phân tử xung quanh và kết quả có thể tạo nên sự chuyển dịch điện tích hoặc tạo ra các ion dương và gốc tự do mới qua phản ứng phân tử ion sau:



– Các electron có thể tham gia các phản ứng:

$$M^+ + \bar{e} \longrightarrow M^*$$

$$M + \bar{e} \longrightarrow M^-$$

$$M + \bar{e} \longrightarrow M_1 + M_2^-$$

Các ion âm và ion dương được sinh ra có thể kết hợp với nhau để hình thành nên các phân tử bị kích thích.

$$M_1^+ + M_2^- \longrightarrow M_1^* + M_2$$

hoặc tham gia các phản ứng tương tự như phản ứng của các ion dương.

– Các phân tử bị kích thích có thể phân hủy thành các phân tử bền, gốc tự do và ion:

$$M^* \longrightarrow \begin{cases} M_1 + M_2 \\ R_1 + R_2 \\ M_1^+ + M_2^- \end{cases}$$

Tất cả những sản phẩm thứ cấp nói trên có thể phản ứng với các phân tử môi trường khác để tạo ra một loạt các biến đổi hóa học.

2.7.2. Đặc trưng định lượng của biến đổi hóa học dưới tác dụng của bức xạ hạt nhân

Tác dụng của bức xạ hạt nhân lên vật chất tỷ lệ với liều hấp thụ của bức xạ.

a) Liều hấp thụ: Là năng lượng của bức xạ ion hóa được hấp thụ bởi một đơn vị khối lượng chất hấp thụ và được kí hiệu bằng chữ D.

$$D = \frac{dE}{dm}$$

Đơn vị đo của liều hấp thụ trong hệ SI trước đây là J/kg và ngày nay Gray (kí hiệu là Gy).

$$1\ Gy = 1\ J/kg = 6{,}24.10^{15}\ eV/cm^3.$$

Trước đây, đơn vị đo của liều hấp thụ còn được dùng là rad.

1 rad = $6,24.10^{23}$ eV/cm^3, tương đương với năng lượng 100 erg được hấp thụ trong 1 gam chất bị chiếu xạ hoặc bằng 0,01 J/kg.

Vậy 1 Gy = 100 Rad.

b) Suất liều hấp thụ: Là năng lượng của bức xạ ion hóa được hấp thụ bởi một đơn vị khối lượng chất hấp thụ trong một đơn vị thời gian và được kí hiệu bằng chữ P.

$$P = \frac{D}{t}$$

Đơn vị đo của P trong hệ SI là Gy/s. Đơn vị đo trước đây là J/kg.s; eV/cm^3.s, rad/s.

c) Liều hấp thụ Kerma: Kerma là chữ viết tắt tiếng Anh của cụm từ "*Kinetic Energy Released in Material*". Liều hấp thụ Kerma (kí hiệu là K) là tổng năng lượng ban đầu của các hạt mang điện được sinh ra trên một đơn vị khối lượng chất hấp thụ do các bức xạ không mang điện hoặc bức xạ điện từ gây ra.

$$K = \frac{dE_K}{dm} = \phi \,.\, E.\, \mu \,.\, \rho^{-1} \qquad (2.22)$$

trong đó, dE_K là tổng năng lượng ban đầu của tất cả các hạt mang điện được sinh ra do hạt không mang điện và bức xạ điện từ (n và γ) tương tác với một lớp vật chất có khối lượng dm.

E : Năng lượng của bức xạ.

ϕ : Dòng hạt (số hạt/cm^2).

μ : Hệ số hấp thụ tuyến tính.

ρ : Mật độ chất hấp thụ (g/cm^3).

Trong hệ SI, đơn vị đo của K là J/kg.

Kerma cũng phản ánh sự hấp thụ năng lượng bức xạ trong vật chất như liều hấp thụ. Đại lượng này thường được sử dụng với các bức xạ điện từ và các hạt không mang điện, trong đó chúng ta quan tâm đến năng lượng ban đầu của các hạt mang điện được sinh ra khi các bức xạ này tương tác với chất hấp thụ. Cần lưu ý rằng liều hấp thụ D và liều hấp

thụ K đều được đo theo cùng một đơn vị nhưng chúng là các đại lượng khác nhau.

d) Hiệu suất hóa bức xạ

Để đặc trưng cho khả năng làm biến đổi hóa học của bức xạ ion hóa với vật chất, người ta đưa ra khái niệm hiệu suất hóa bức xạ (được kí hiệu là G).

Hiệu suất hóa bức xạ là đại lượng đo bằng số phân tử, nguyên tử, ion, gốc tự do... được hình thành hoặc bị phá hủy khi chất hấp thụ hấp thụ một lượng năng lượng 100 eV của bức xạ.

Đơn vị đo của hiệu suất hóa bức xạ là số phân tử..../100 eV.

Nếu quan tâm đến đối tượng nào đó thì thêm chỉ số vào G. Ví dụ, ghi $G_{(H_2)}$ nghĩa là quan tâm đến số phân tử H_2 được tạo thành. Nếu quan tâm đến số phân tử H_2 bị phân hủy thì ghi $G_{(-H_2)}$.

Giữa hiệu suất hóa bức xạ và liều hấp thụ có mối quan hệ:

$$G = \frac{N}{D} \cdot 100 \qquad (2.23)$$

N : Số phân tử được tạo thành hoặc bị phân hủy trong 1 cm^3 chất hấp thụ.

D : Liều hấp thụ tính bằng eV/cm^3.

e) Mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng hóa bức xạ với liều hấp thụ và suất liệu hấp thụ

Tốc độ phản ứng hóa bức xạ, liều hấp thụ và suất liều hấp thụ có mối quan hệ bằng biểu thức:

$$W = \frac{G.P}{100} \qquad (2.24)$$

Bây giờ chúng ta xem xét sự phụ thuộc của nồng độ sản phẩm phản ứng hóa bức xạ vào thời gian chiếu xạ khi suất liều hấp thụ không đổi. Có 4 trường hợp sau đây:

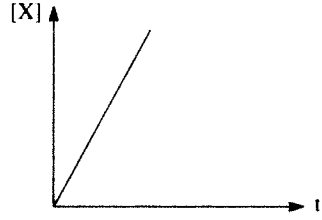
- Phản ứng xảy ra theo một kiểu duy nhất:

$$A \longrightarrow X$$

$$W_X = \frac{d[X]}{dt} = k \,.\, P \;;\; [X] = k \,.\, P.\, t = k \,.\, D \qquad (2.25)$$

trong đó: W_X : Tốc độ của phản ứng tạo nên X; [X] : Nồng độ của sản phẩm X; k : Hằng số tốc độ của phản ứng; t : Thời gian chiếu xạ.

Nồng độ sản phẩm phản ứng tỷ lệ tuyến tính với thời gian chiếu và có thể biểu diễn trên hình dưới đây:



- Phản ứng xảy ra theo cơ chế nối tiếp:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} X$$

$$W_X = \frac{d[X]}{dt} = k_2\,[B]$$

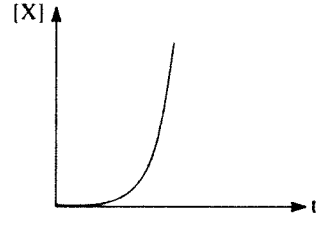
$$W_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1 \,.\, P - k_2 \,.\, [B]$$

với k_1, k_2 là hằng số tốc độ của các phản ứng tương ứng.

Từ trên rút ra:

$$[X] = P \,.\, \frac{k_1}{k_2} \,.\, (k_2.t + e^{-k_2.t} - 1) \qquad (2.26)$$

Sự phụ thuộc của [X] vào t được mô tả bằng đồ thị sau:



Ví dụ về trường hợp này là sự phân ly phóng xạ các ankyl halogenua trong dung dịch nước bởi tia γ:

$$R - Hal \longrightarrow Hal^{\bullet} + HOH^{\bullet} \longrightarrow HHal + OH^{\bullet}$$

- Trường hợp xảy ra phản ứng hóa bức xạ thuận nghịch:

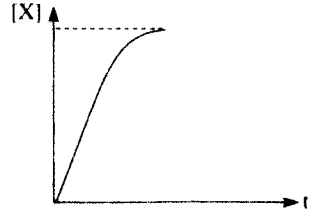
$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X$$

$$W_X = \frac{d[X]}{dt} = k_1.P - k_2P[X]$$

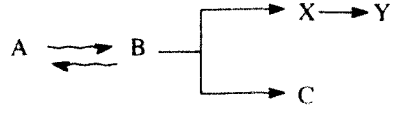
Từ đó:

$$[X] = P.\frac{k_1}{k_2}\,(1 - e^{-k_2.P.t}) \qquad (2.27)$$

Sự phụ thuộc giữa [X] và t được biểu diễn bằng đồ thị:

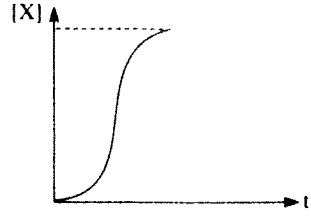


- Trường hợp phản ứng xảy ra theo cơ chế phức tạp như:



Sự phụ thuộc của [X] vào thời gian t là một hàm phức tạp.

Dưới đây là đồ thị minh họa cho một trường hợp trong trường hợp phức tạp này:



2.7.3. Tác dụng của bức xạ hạt nhân với kim loại

Kim loại có cấu trúc mạng lưới nguyên tử. Nút mạng là các ion dương kim loại còn các electron hóa trị thì chuyển động tự do trong toàn bộ mạng lưới. Electron hóa trị như vậy không thuộc bất kỳ nguyên tử nào nhưng lại thuộc vùng dẫn. Tương tác của bức xạ với kim loại có thể gây ra sự kích thích các electron liên kết trong các nguyên tử để chuyển nó lên vùng dẫn. Tuy nhiên, do tính chất dẫn điện tốt của kim loại mà điều này không dẫn đến sự thiếu electron thường thấy. Lúc này màu của kim loại sẽ thay đổi.

Tia γ và β khi tương tác với kim loại gây ảnh hưởng không đáng kể đến tính chất của kim loại. Các hạt mang điện nặng gây ảnh hưởng nghiêm trọng khi nó va chạm với các nguyên tử trong mạng lưới kim loại. Kết quả là làm thay đổi vị trí của các nguyên tử trong mạng lưới tinh thể. Số lượng nguyên tử thay đổi vị trí trong mạng lưới (n) phụ thuộc vào năng lượng được bức xạ truyền trong một va chạm cho nguyên tử giật lùi (E_t) và phụ thuộc vào năng lượng cần thiết để chuyển nguyên tử từ vị trí này sang vị trí khác ở trong mạng lưới($E_{\text{chuyển chỗ}}$). Năng lượng chuyển chỗ tính trung bình theo tất cả các hướng trong mạng lưới tinh thể vào khoảng 10 ÷ 30 eV đối với mọi kim loại. Theo quy tắc Kinchin-Pease thì:

$$n \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{E_t}{E_{\text{chuyển chỗ}}}$$

Sự thay đổi vị trí của nguyên tử gây ra nhiều thay đổi về tính chất của kim loại. Điện trở, độ cứng, thể tích, độ bền cơ học thì tăng lên nhưng tỷ trọng, độ dẫn điện lại giảm đi.

Tính chất vi tinh thể của kim loại bị ảnh hưởng mạnh khi bị chiếu xạ. Mặc dù vậy, thép ít cacbon trong bình phản ứng hiện đại lại có khả năng chịu được sự chiếu xạ (thép không được chứa tạp chất Cu, P, Ni, Mn, S). Khi thép có lẫn tạp chất Ni và Mn thì sự phá hủy bởi sự chiếu xạ là khá rõ ràng.

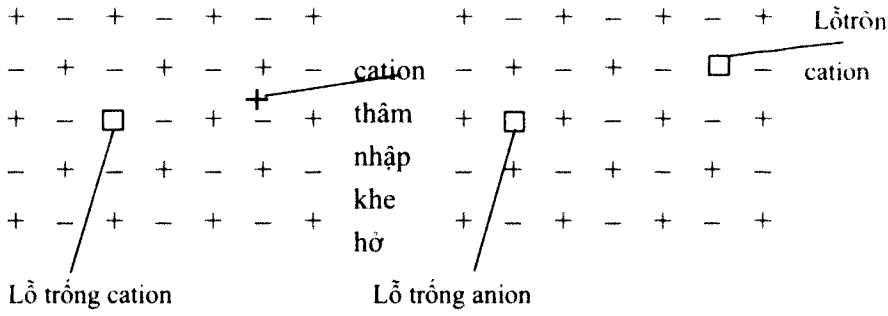
Các nguyên tử đã chuyển vị trí có thể trở về vị trí ban đầu trong mạng lưới nếu chúng không bị giữ ở giếng năng lượng (nếu muốn được giải phóng thì cần phải có một lượng năng lượng kích hoạt nào đó). Có

thể cung cấp năng lượng này bằng cách đốt nóng hay chiếu xạ với electron hoặc tia gamma (điều này không gây ra sự dịch chuyển mới). Việc khắc phục sự phá hủy bởi bức xạ giống như là sự ủ nhiệt. Tốc độ ủ nhiệt tăng theo nhiệt độ và sự ủ bức xạ cũng tăng theo liều bức xạ. Liều khoảng 10 KGy là hiệu quả.

2.7.4. Tương tác của bức xạ hạt nhân với hợp chất vô cơ không kim loại

Thời gian các hạt mang điện có năng lượng cao đi qua nguyên tử là $\leq 10^{-16}$s. Trong khoảng thời gian này, nguyên tử có thể bị ion hóa hoặc được chuyển lên trạng thái kích thích nhưng nó không thay đổi vị trí của mình (nguyên lý Franck-Condom). Các nguyên tử ở trạng thái kích thích sẽ chuyển về trạng thái cơ bản bằng cách phát bức xạ huỳnh quang trong thời gian khoảng 10^{-8} s. Sự ion hóa có thể dẫn đến sự bắt giữ các electron và kết quả dẫn đến tạo thành các "*lỗ electron*" trong mạng lưới, đặc biệt là ở vùng pha tạp. Sự dư (hoặc sự thiếu) cục bộ điện tích sẽ dẫn đến trạng thái điện tử với dải phổ hấp thụ ở vùng nhìn thấy và vùng tử ngoại. Ví dụ, việc chiếu xạ LiCl sẽ gây ra sự thay đổi màu của hợp chất từ trắng sang vàng. Tương tự, khi bị chiếu xạ, LiF sẽ chuyển sang màu đen, KCl sẽ chuyển sang màu xanh da trời... Việc chiếu xạ các tinh thể ion cũng làm thay đổi nhiều tính chất vật lý khác như độ dẫn điện, độ cứng, độ bền... Thông thường, khi đốt nóng (đôi khi chỉ cần nhiệt độ phòng là đủ) cũng có thể khôi phục các tính chất và màu sắc trở lại đúng hoặc gần với trạng thái ban đầu kèm theo sự phát sáng. Điều này là cơ sở cho kỹ thuật đo liều chiếu xạ gọi là "*đo liều nhiệt quang*".

Sau va chạm giữa các hạt mang điện nặng (n, p) với một nguyên tử chất hấp thụ có cấu trúc mạng tinh thể, ion giật lùi làm xuất hiện lỗ trống trong mạng lưới. Khi dừng lại các ion dương có thể chiếm vị trí khe hở không cân bằng. Sự tiêu hao năng lượng ở vùng hẹp có thể làm cho mạng lưới bị dao động. Những khuyết tật tinh thể này làm tăng năng lượng của tinh thể. Các chất bán dẫn (lượng chất mang điện tích của nó là rất nhỏ) có độ dẫn điện giảm do xuất hiện khuyết tật mạng lưới bởi chiếu xạ. Việc sản sinh ra nguyên tử khe hở làm cho bộ phận điều khiển bằng graphit của lò phản ứng rắn hơn, cứng hơn và giòn hơn.



Hình 2.9. Hiện tượng tạo lỗ trống cation và anion khi chiếu xạ tinh thể điển hình NaCl

Các chất vô cơ cũng chịu ảnh hưởng rõ rệt khi được chiếu xạ bằng tia γ ở trong lò phản ứng hạt nhân. Ví dụ:

$$KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + 1/2O_2$$

Khi thông lượng dòng cao áp suất của khí oxi được sinh ra có thể làm vỡ tinh thể. Tuy nhiên, một số tinh thể lại khá bền (mặc dù bị đổi màu) như Li_2SO_4, K_2SO_4, $KCrO_4$ và $CaCO_3$.

2.7.5. Tương tác của bức xạ hạt nhân với nước

Về nguyên tắc chung, khi bức xạ tương tác với phân tử nước cũng sẽ xảy ra hai quá trình thứ cấp và sơ cấp.

a) Quá trình sơ cấp

$$H_2O \longrightarrow H_2O^*$$

$$H_2O \longrightarrow H_2O^+ + \bar{e}$$

Như vậy sản phẩm của quá trình sơ cấp là H_2O^*, H_2O^+ và $\bar{e}$.

b) Quá trình thứ cấp

– Với phân tử nước bị kích thích:

$$H_2O^* \longrightarrow H^\cdot + {}^\cdot OH$$

$$H_2O^* + H_2O \longrightarrow H_2 + H_2O_2$$

$$H_2O^* \longrightarrow H_2 + O^\cdot$$

– Với ion phân tử H_2O^+:

$$H_2O^+ \longrightarrow H^+ + {}^{\bullet}OH$$

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + {}^{\bullet}OH$$

– Với electron:

$$\bar{e} + H_2O \longrightarrow \bar{e}aq$$

$$\bar{e}aq + H_2O \longrightarrow H^{\bullet} + OH^-_{aq}$$

– Những quá trình tiếp theo:

$$\bar{e}aq + {}^{\bullet}OH \longrightarrow OH^-$$

$$\bar{e}aq + H_3O^+ \longrightarrow H^{\bullet} + H_2O$$

Nếu với nồng độ lớn thì các gốc tự do có thể kết hợp với nhau để tạo thành các phân tử:

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow H_2$$

$$O^{\bullet} + O^{\bullet} \longrightarrow O_2$$

$${}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \longrightarrow H_2O_2$$

$$H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \longrightarrow H_2O$$

Nếu nồng độ sản phẩm của quá trình phân ly phóng xạ cao thì chúng có thể phản ứng với nhau:

$$H_2O_2 + H^{\bullet} \longrightarrow H_2O + {}^{\bullet}OH$$

$$H_2 + {}^{\bullet}OH \longrightarrow H_2O + H^{\bullet}$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \longrightarrow {}^{\bullet}HO_2 + H_2O$$

Gốc $OH_2^{\bullet}$ rất hoạt động nên sẽ tham gia các phản ứng:

$${}^{\bullet}HO_2 + {}^{\bullet}OH \longrightarrow H_2O + O_2$$

$${}^{\bullet}HO_2 + {}^{\bullet}HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

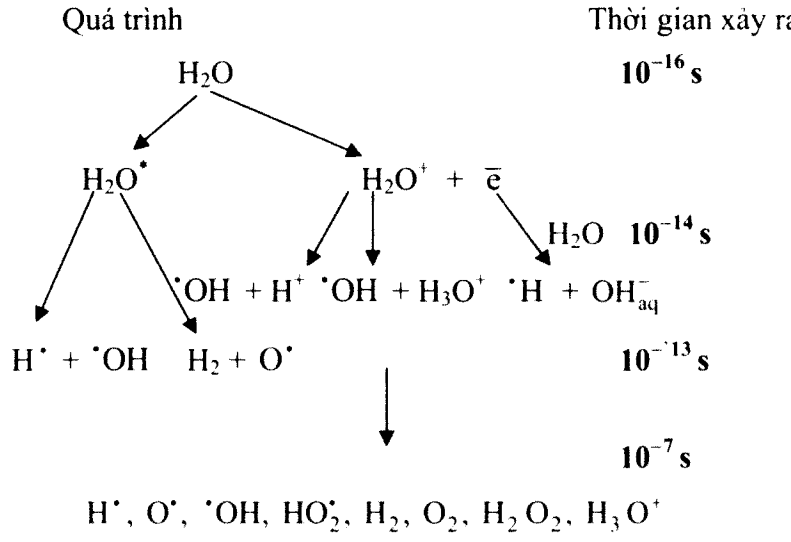
$${}^{\bullet}HO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + {}^{\bullet}OH + O_2$$

Xác xuất xảy ra các phản ứng này là lớn đối với các bức xạ tích điện nặng như hạt α, ^2D. Dưới đây là bảng so sánh hiệu suất tạo thành hiđro do sự phân ly của nước dưới tác dụng của các bức xạ khác nhau.

Bảng 2.2. Hiệu suất tạo H_2 do sự phân ly phóng xạ của nước [2]

Loại bức xạ	Năng lượng của bức xạ (KeV)	Hiệu suất tạo thành H_2 đối với 100 eV
Tia β	5	0,1 ÷ 0,4
Electron	1000	0,2 ÷ 0,5
Tia α	5000	2,0
Dơtơri ^2D	8000	0,54

Kết quả chính sự tương tác của bức xạ với nước như sau:



Hiệu suất hóa bức xạ phân hủy H_2O và tạo thành các chất phụ thuộc vào bản chất và năng lượng của bức xạ cũng như trạng thái của nước. Điều này được chỉ ra ở bảng dưới đây:

Bảng 2.3. Hiệu suất hóa bức xạ của quá trình chiếu xạ nước [3]

Bức xạ	$G(-H_2O)$	$G(H_2)$	$G(H_2O_2)$	$G(\bar{e}\,aq)$	$G(H^{\cdot})$	$G(^{\cdot}OH)$	$G(^{\cdot}HO_2)$
Nước lỏng							
Tia γ và electron nhanh	0,43	0,047	0,073	0,28	0,062	0,28	0,0027
Hạt He^{2+} 12MeV	0,294	0,115	0,112	0,0044	0,028	0,056	0,007
Hơi nước							
Tia γ và electron	0,85	0,05	0	$G(\bar{e})$ = 0,31	0,75	0,85	–

Khi chiếu xạ với giá trị LET cao thì hiệu suất tạo thành các chất ở dạng phân tử sẽ lớn hơn so với gốc tự do và cũng gây ra sự phân hủy H_2O. Điều này được giải thích là khi giá trị LET cao thì các sản phẩm phân ly phóng xạ được sinh ra càng nhiều nên chúng càng dễ phản ứng với nhau để tạo nên các phân tử bền vững hơn. Bức xạ α có khuynh hướng biến nước thành môi trường oxi hóa còn bức xạ γ thì lại biến nước thành môi trường khử.

Trong các lò phản ứng hạt nhân, nước thường được dùng là chất làm mát hoặc chất làm chậm. Với mục đích này, nước phải có độ tinh khiết cao để giảm khả năng bị phân ly phóng xạ trong thời gian ở trong lò. Cần đặc biệt quan tâm đến sự hình thành và tích lũy khí H_2, O_2 để ngăn chặn hình thành hỗn hợp nổ trong lò phản ứng. Mặt khác, các sản phẩm phân hủy của nước có khả năng làm gia tăng sự ăn mòn thanh nhiên liệu và các vật liệu cấu trúc lò. Nhiều lò phản ứng đã dùng khí N_2 làm khí bảo vệ. Trong trường hợp này, sự phân ly phóng xạ có thể dẫn đến sự tạo thành HNO_3 nếu không tạo điều kiện để thực hiện phản ứng tạo thành NH_3 với lượng dư H_2. Giá trị pH của nước được điều chỉnh bằng áp suất của khí H_2.

Quan trắc nước trong lò phản ứng được thực hiện bằng cách lấy mẫu và phân tích thành phần của nó trong quá trình làm mát.

2.7.6. Tương tác của bức xạ hạt nhân với dung dịch nước

a) Tác dụng với dung dịch loãng có nồng độ nhỏ hơn 0,1M/l

Phần lớn các phân tử nước bị phân ly phóng xạ và một phần rất nhỏ chất tan bị tác dụng trực tiếp bởi bức xạ. Như vậy, biến đổi hóa học xảy ra chủ yếu là phản ứng giữa chất tan với các sản phẩm phân ly phóng xạ của nước. Đối với dung dịch loãng thì các biến đổi hóa học chủ yếu do tác dụng của các tác nhân sơ cấp là $\bar{e}aq$, $H^{\bullet}$ và $^{\bullet}OH$.

$\bar{e}aq$ là tác nhân khử mạnh ($E_o = -2,9V$) còn nguyên tử hiđro là chất khử yếu hơn ($E_o = -2,3V$). Nguyên tử hiđro có thể được xem là một axit yếu có $pK_a = 9,6$.

$$\bar{e}aq + H^+ \rightleftharpoons H^{\bullet}$$

Đôi khi nguyên tử hiđro còn thể hiện tính oxi hóa như tham gia phản ứng tạo thành ion H_2^+:

$$H + H^+ \longrightarrow H_2^+$$

Gốc hydroxyl $^{\bullet}OH$ là một chất oxi hóa mạnh ($E_o = 2,7V$ trong môi trường axit và bằng 1,8V trong môi trường bazơ). Trong dung dịch kiềm mạnh ($pH > 9$), gốc $^{\bullet}OH$ phân ly thành ion O^- theo phản ứng:

$$^{\bullet}OH \rightleftharpoons {}^{\bullet}O^- + H^+ \quad (pK_a = 11,9)$$

Nếu trong dung dịch có mặt chất oxi hóa mạnh như $KMnO_4$ thì $^{\bullet}OH$ phản ứng như một chất khử.

Trong dung dịch gốc pehydroxyl $^{\bullet}HO_2$ được hình thành bằng phản ứng giữa $\bar{e}aq$, $^{\bullet}H$ và O_2:

$$\bar{e}aq + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^-$$

$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}HO_2$$

Trong môi trường kiềm thì:

$$^{\bullet}HO_2 \rightleftharpoons {}^{\bullet}O_2^- + H^+ \quad (pK_a = 4,7)$$

Trong môi trường axit mạnh $^{\bullet}HO_2$ không phân ly.

– Giai đoạn tiếp theo là phản ứng của gốc tự do và các sản phẩm phân ly phóng xạ của nước với chất tan. Ví dụ, chiếu xạ dung dịch Fe^{2+} ta có những phản ứng chính sau đây:

$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}HO_2$$

$${}^{\bullet}HO_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$$

$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH$$

$${}^{\bullet}OH + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

Hiệu suất sinh ra Fe^{3+} được tính theo phương trình sau:

$$G(Fe^{3+}) = 2G(H_2O_2) + 3[G(\bar{e}\,aq) + G({}^{\bullet}H) + G({}^{\bullet}HO_2)] + G({}^{\bullet}OH)$$

Như đã nêu ở trên, gốc ${}^{\bullet}HO_2$ là một chất oxi hóa mạnh, trong khi đó gốc ${}^{\bullet}O_2^-$ là chất khử yếu. Như vậy, tùy thuộc vào pH của dung dịch và bản chất của chất tan mà gốc ${}^{\bullet}HO_2$ thể hiện tính oxi hóa hay tính khử.

Trong nước muối (có nồng độ Cl^- = 0,1M và pH = 4 ÷ 10) có thể xảy ra phản ứng:

$${}^{\bullet}OH + Cl^- \rightleftharpoons HClO^-$$

$$HClO^- + H^+ \rightleftharpoons Cl^{\bullet} + H_2O$$

$$Cl^- + Cl^{\bullet} \rightleftharpoons Cl_2^-$$

Các cân bằng này phụ thuộc vào pH dung dịch. Các phản ứng trên có một ý nghĩa quan trọng trong việc bảo quản chất thải hạt nhân trong môi trường muối.

b) Tác dụng với dung dịch có nồng độ chất tan ≥ 0,1M/l

Trong trường hợp này, ngoài tác dụng của bức xạ với nước còn có tác dụng trực tiếp của bức xạ với chất tan. Các sản phẩm phân ly phóng xạ của chất tan có thể phản ứng với nước và các sản phẩm phân ly phóng xạ của nước.

Khi chiếu xạ dung dịch có chứa ion sunfat, sunfit hoặc sunfua bằng nơtron nhanh có thể sinh ra photpho phóng xạ qua phản ứng $^{32}S(n,\gamma)^{32}P$. Tuy nhiên, tùy vào điều kiện oxi hóa - khử của dung dịch mà có thể tạo nên photpho ở trạng thái bị khử. Ngược lại, nếu chiếu xạ dung dịch $NaHPO_4$ bằng nơtron chậm thì có thể tạo nên photpho ở trạng thái oxi hóa khác nhau: P(I), P(III), P(V). Nhìn chung, khi chiếu xạ các anion có chứa oxi bằng nơtron chậm thì nguyên tử trung tâm sẽ chuyển sang trạng thái có mức oxi hóa thấp hơn qua phản ứng (n, γ). Ví dụ, chiếu xạ dung dịch chứa MnO_4^- sẽ tạo nên $^{56}Mn^{2+}$. Tuy nhiên, nếu trạng thái hóa trị của sản phẩm không bền thì ngay lập tức nó sẽ bị oxi hóa đến trạng thái bền hơn.

Ví dụ khi chiếu xạ dung dịch nitrat có thể có phản ứng:

$$NO_3^- \rightsquigarrow NO_2^- + 1/2O_2$$

$$NO_3^- + H^\bullet \longrightarrow NO_2 + OH^-$$

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 \ldots$$

Hiện tượng tự phân ly phóng xạ của dung dịch chứa chất phóng xạ có thể làm thay đổi cân bằng hóa học của các cấu tử trong dung dịch. Ví dụ, trong dung dịch chứa ion plutoni-239, bức xạ α của ^{239}Pu sẽ phân ly phóng xạ nước có trong dung dịch. Nếu dung dịch có chứa 1 mol ^{239}Pu thì mỗi ngày có thể sinh ra 0,01 mol H_2O_2. H_2O_2 có thể phản ứng với plutoni để tạo nên kết tủa plutoni peoxit. Để tránh tạo kết tủa này, cần cho thêm ion nitrit NO_2^- vào dung dịch để nó phản ứng với gốc hiđroxyl và kết quả là loại trừ được khả năng sinh ra H_2O_2.

2.7.7. Tác dụng của bức xạ hạt nhân với hợp chất hữu cơ

Ảnh hưởng về mặt hóa học của bức xạ phụ thuộc vào trạng thái vật lý và thành phần phân tử của vật liệu được chiếu xạ. Hai tính chất là hằng số điện môi và độ linh động electron là quan trọng nhất đối với sự tồn tại của các cặp ion (cation gốc tự do và electron) được hình thành do sự ion hóa. Hầu hết các chất hữu cơ dạng lỏng đều có hằng số điện môi thấp hơn nước và vì vậy hiệu suất tạo thành ion tự do cũng thấp hơn. Cần chú

ý là các electron được bứt ra khỏi nguyên tử do quá trình ion hóa có thể kết hợp lại với ion dương để tạo nên phân tử bị kích thích:

$$A \rightsquigarrow A^*$$

$$A \rightsquigarrow A^+ + \bar{e}$$

$$A^+ + \bar{e} \longrightarrow A^{**} \longrightarrow A^*$$

Phân tử có năng lượng kích thích lớn A^{**} sẽ mất một phần năng lượng sau va chạm với các phân tử bên cạnh và trở về trạng thái cơ bản sau một số va chạm.

Các phân tử hữu cơ thường có nhiều nguyên tử hơn các phân tử nước. Do vậy, khi bị tác dụng bởi bức xạ sẽ tạo thành nhiều loại sản phẩm hơn so với nước. Các phân tử được tạo nên đều nhỏ hơn phân tử ban đầu và polyme cũng có thể được hình thành.

Ảnh hưởng của bức xạ lên các phân tử hữu cơ phụ thuộc mạnh vào cấu trúc phân tử. Vì năng lượng kích thích được truyền rất nhanh vào toàn bộ phân tử nên những liên kết yếu sẽ bị bẻ gãy và kết quả là tạo nên hai gốc tự do nếu năng lượng kích thích lớn hơn năng lượng liên kết của liên kết đó. Năng lượng liên kết của các liên kết điển hình như sau:

$E_{C-C} \leq 3{,}9$ eV $\qquad E_{C-H} = 3{,}5 \div 4{,}5$ eV

$E_{C=C}$ (hợp chất béo) $= 6{,}4$ eV $\qquad E_{C-O} = 3{,}7$ eV

$E_{C=C}$ (hợp chất thơm) $= 8{,}4$ eV $\qquad E_{C=O} = 7{,}7$ eV

$E_{C\equiv C} \leq 10$ eV

Mặc dù liên kết C – C yếu hơn liên kết C – H nhưng liên kết C – H lại dễ bị bẻ gãy hơn. Điều này đến nay vẫn chưa có được một giải thích mang tính thuyết phục. Các hợp chất có liên kết chưa bão hòa sẽ bị ảnh hưởng bởi bức xạ ít hơn những hợp chất có liên kết bão hòa. Thật vậy, nếu chiếu xạ bằng tia γ từ nguồn ^{60}Co thì hiđro được sinh ra từ cyclohexan gấp khoảng 150 lần từ benzen. Điều này chứng tỏ hợp chất thơm ở trạng thái kích thích sẽ bền vững hơn so với hợp chất vòng không chứa vòng thơm.

Độ bền của các hợp chất hữu cơ đối với bức xạ được sắp xếp theo trật tự sau đây:

Hydrocacbon > hợp chất thơm > hợp chất no > hợp chất chưa no.

Khi tác dụng lên các hợp chất hữu cơ, bức xạ ion hóa có thể phá vỡ các liên kết C – C, C – H, C – nhóm chức. Kết quả là tạo ra một lượng lớn các gốc tự do khác nhau. Các gốc tự do này phản ứng với nhau để sinh ra H_2 và những hợp chất khác. Ngoài ra, cũng có thể xảy ra phản ứng đehiđrohóa để tạo nên các hợp chất có liên kết đôi hoặc hiđro hóa liên kết đôi của các hiđrocacbon chưa no. Khi chiếu xạ pentan ta có thể thu được 17 hợp chất khác nhau. Hiệu suất hóa bức xạ lớn nhất là đối với hiđro.

Bảng 2.4. Hiệu suất hoá bức xạ đối với một số sản phẩm được tạo thành khi chiếu xạ pentan bằng tia γ [2]

Hợp chất	G (Phân tử/100 eV)	Hợp chất	G (Phân tử/100 eV)
Hiđro	4,20	n-Hexan	0,14
Metan	0,22	n-Heptan	0,41
Etan	0,27	iso-Heptan	0,45
Etylen	0,36	n-Octan	0,20
Propan	0,33	iso-Nonan	0,21
Propylen	0,29	n-Decan	2,40
Butan	0,08	iso-Decan	0,28

Sản phẩm khí chủ yếu khi chiếu xạ các hợp chất hữu cơ (nhất là các ankan) là hiđro. Khí hiđro được hình thành theo hai cách:

Cách thứ nhất: RH $\rightsquigarrow$ H_2 + Hợp chất hữu cơ chưa no

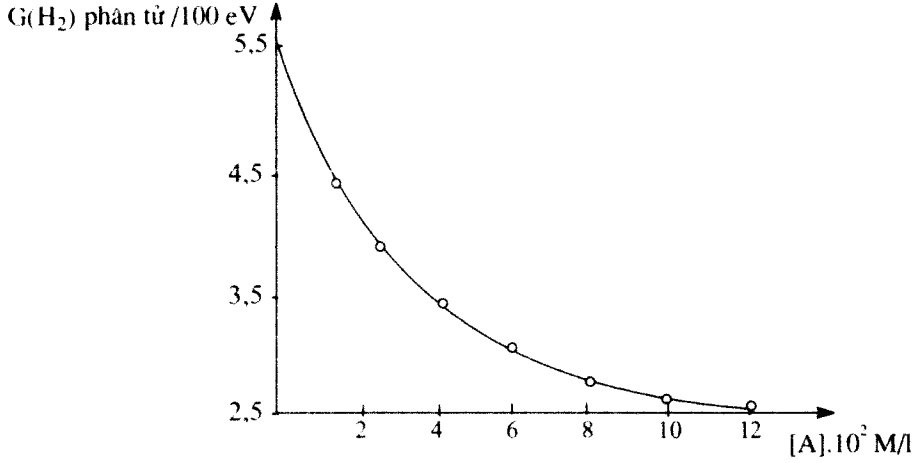
Ở đây xảy ra phản ứng đehiđrohóa.

Cách thứ hai: Hiđro được hình thành qua giai đoạn tạo nên hiđro nguyên tử:

$$RH \rightsquigarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}R \quad \text{rồi} \quad RH + H^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2$$

Nếu có mặt chất có khả năng nhận gốc tự do như $A^{\cdot}$ thì phản ứng sau đây sẽ xảy ra và khả năng sinh ra hiđro sẽ giảm đi.

$$H^{\cdot} + A^{\cdot} \longrightarrow HA$$



Hình 2.10. Hiệu suất sinh H_2 khi chiếu xạ hexan lỏng phụ thuộc vào nồng độ chất nhận gốc tự do A (A = hexylmethacrylate) [2]

Khi chiếu xạ rượu, ete, este, xeton thì hiđro được sinh ra từ nguyên tử cacbon ở gần nhóm chức nhất. Ví dụ:

$$CH_3CH_2OH + H^{\cdot} \longrightarrow CH_3{}^{\cdot}CHOH + H_2$$

Sản phẩm khí thứ hai của quá trình phân hủy phóng xạ các hợp chất hữu cơ là khí metan. Hiệu suất tạo thành CH_4 giảm khi độ dài mạch của hiđrocacbon tăng. Metan được hình thành từ các nhóm metyl ở cuối:

$$^{\cdot}CH_3 + RH \longrightarrow CH_4 + R^{\cdot}$$

Nếu chiếu xạ hợp chất iso thì hiệu suất tạo thành CH_4 tăng và hiệu suất tạo thành H_2 giảm so với hợp chất không phân nhánh.

Các hợp chất có số nguyên tử cacbon lớn hơn hợp chất đem chiếu xạ như các đime hoặc polyme sẽ không thể được tạo thành nếu có mặt chất nhận gốc tự do $R_1^{\cdot}$ (vì nó phản ứng với các gốc tự do là sản phẩm của quá trình phân ly phóng xạ):

$$R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} \longrightarrow R_1R_2$$

Phản ứng tạo thành H_2 cũng xảy ra với xác suất thấp vì:

$$R_1^{\bullet} + R_2H \longrightarrow R_1H + R_2^{\bullet}$$

Ngược với các hợp chất hữu cơ no, khi chiếu xạ hợp chất chưa no thì hiệu suất tạo thành H_2 và các sản phẩm khí khác thường thấp hơn nhưng hiệu suất tạo thành polyme lại lớn hơn.

Benzen, các hợp chất thế của benzen và các hợp chất thơm thường bền hơn so với các hợp chất hữu cơ khác khi được chiếu xạ. Dưới đây là một số phản ứng xảy ra khi chiếu xạ benzen.

$$C_6H_6 \rightsquigarrow C_6H_6^{*}$$

$$C_6H_6^{*} \longrightarrow {}^{\bullet}C_6H_5 + H^{\bullet}$$

$$C_6H_6^{*} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5C_6H_7$$

$$C_6H_6^{*} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5C_6H_5 + H_2$$

$$C_6H_6^{*} + C_6H_6 \longrightarrow {}^{\bullet}C_6H_7 + {}^{\bullet}C_6H_5$$

$$C_6H_6^{*} \longrightarrow 3C_2H_2$$

Các hợp chất hữu cơ có chứa nhóm chức thường kém bền hơn các hợp chất hiđrocacbon khi được chiếu xạ. Kết quả là các nhóm chức bị phá hủy, ví dụ sẽ sinh ra CO_2 từ nhóm chức axit, NH_3 từ nhóm chứa amin, HCl từ dẫn xuất halogen của hiđrocacbon.

Cần chú ý rằng khi sử dụng nhựa trao đổi ion để tách các đồng vị phóng xạ thì khả năng trao đổi của chúng sẽ bị giảm đi do tác dụng hóa học của bức xạ gây ra.

Chất tan với nồng độ nhỏ trong dung môi hữu cơ có thể phản ứng với các gốc tự do được hình thành từ dung môi. Khi nồng độ chất tan cao thì quá trình tái kết hợp của các hạt tích điện sẽ bị cản trở bởi phản ứng như :

$$\bar{e} + CH_3Cl \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3 + Cl^{-}$$

Sự truyền năng lượng trực tiếp từ các phân tử dung môi được kích thích ($A^{\bullet}$) cho các phân tử chất tan (B) để kích thích chúng được thực hiện qua phản ứng:

$$A^{\bullet} + B \longrightarrow B^{\bullet}$$

2.8. TÁC DỤNG SINH HỌC CỦA BỨC XẠ HẠT NHÂN

2.8.1. Một số đại lượng đặc trưng cho tác dụng sinh học của bức xạ hạt nhân

a) Liều chiếu xạ

Tác dụng sinh học của bức xạ phụ thuộc vào năng lượng mà cơ thể sinh vật hấp thụ và những biến đổi sau đó của cơ thể sinh học. Tác dụng phổ biến nhất của bức xạ là hiện tượng ion hóa nguyên tử môi trường. Tác dụng sinh học cũng như các tác dụng khác được đặc trưng bằng số ion được hình thành dưới tác dụng của bức xạ. Số ion được hình thành phụ thuộc vào liều chiếu xạ.

Liều chiếu xạ là đại lượng đặc trưng cho tác dụng ion hóa của bức xạ trong không khí, đo bằng số ion được hình thành trong 1 cm^3 không khí. Đơn vị đo của liều chiếu xạ trong hệ SI là Culong/kg (C/kg) hoặc Ronghen (R).

$$1 \text{ Ronghen} = 2{,}58.10^{-4} \text{ C/kg}$$

b) Suất liều chiếu: là liều chiếu xạ trong một đơn vị thời gian, kí hiệu là X, đơn vị đo là C/kg.s hay R/h.

c) Liều tương đương

Tác dụng sinh học của các loại bức xạ khác nhau lên cùng một đối tượng sinh học là khác nhau. Sở dĩ như vậy vì độ hao phí năng lượng trên một đơn vị đường đi của các bức xạ khác nhau là khác nhau. Ví dụ, tác dụng sinh học của 1 Gy bức xạ α khác với 1 Gy bức xạ gamma. Do có khối lượng và điện tích lớn nên hạt α gây ra sự ion hóa trên một đơn vị đường đi lớn hơn bức xạ gamma (hạt α vì thế gây ra hiệu ứng sinh học lớn hơn nhiều so với bức xạ gamma với cùng liều hấp thụ).

Liều hấp thụ tương đương hay liều tương đương là đại lượng đặc trưng cho tác dụng của các loại bức xạ khác nhau lên một tổ chức sinh học và nó được kí hiệu là D_{td}. Ở đây ta coi như tất cả các mô sinh học hay cơ quan trong cơ thể đều có cùng một độ nhạy cảm bức xạ.

Liều tương đương được tính bằng tích số liều hấp thụ trung bình trong một cơ quan sinh học nhân với trọng số bức xạ W_R.

$$D_{td} = D \cdot W_R$$

Trước đây người ta dùng hệ số chất lượng QF.

Trong hệ SI, đơn vị đo liều tương đương là Sievert (kí hiệu Sv). Trước đây dùng đơn vị là Rem.

$$1\ Sv = 100\ Rem$$

$$1\ Sv = 1\ Gy.W_R$$

Bảng 2.5. Trọng số bức xạ W_R đối với một số loại bức xạ

Loại bức xạ	W_R	QF
Tia X, tia γ, hạt β	1	1
Hạt α, hạt nhân nặng	20	20
Proton (năng lượng cao)	5	10
Nơtron (0,1 MeV)	10	7,5
Nơtron 0,5 MeV	20	11

d) Liều hiệu dụng

Tế bào của các cơ quan khác nhau trong cơ thể sẽ bị tác động khác nhau nếu bị chiếu xạ. Nghiên cứu ảnh hưởng của bức xạ đến tế bào, Bergonie Toibondemau đã đưa ra định luật sau:

"*Độ nhạy cảm của tế bào trước bức xạ tỉ lệ thuận với khả năng sinh sản và tỉ lệ nghịch với mức độ biệt lập hóa của chúng*".

Những tế bào có khả năng sinh sản cao như cơ quan tạo huyết, niêm mạc ruột, tế bào sinh dục, phổi... rất nhạy cảm với bức xạ. Do có sự nhạy cảm khác nhau của các loại tế bào đối với bức xạ mà xuất hiện phương pháp chữa bệnh bằng phóng xạ.

Tế bào cũng có các cách khác nhau để hồi phục sau khi bị phá hủy. Cơ chế này gọi là "hoạt tính miễn dịch".

Với cùng một liều chiếu xạ nhưng tổn thương gây nên đối với các mô khác nhau là khác nhau. Để đặc trưng cho tính chất này, người ta

dùng đại lượng là liều hiệu dụng. Liều hiệu dụng là tổng các tích số liều tương đương đối với từng loại mô và trọng số mô tương ứng.

$$D_{hd} = \sum D_{td} \times W_T$$

trong đó W_T được gọi là trọng số mô. Trong cơ thể, tổng số các trọng số mô bằng 1. Đơn vị đo liều hiệu dụng cũng là Sv.

Trọng số mô là tỉ số giữa các rủi ro do hiệu ứng sinh học gây ra trên một loại mô nào đấy và tổng số rủi ro của tất cả các mô.

Bảng 2.6. Trọng số mô của một số cơ quan trong cơ thể

Mô	W_T	Mô	W_T
Cơ quan sinh dục	0,20	Gan	0,05
Tủy xương đỏ	0,12	Thực quản	0,05
Ruột kết	0,12	Bàng quang	0,05
Phổi	0,12	Tuyến giáp	0,05
Dạ dày	0,12	Vú	0,05
Bề mặt xương	0,01	Các mô khác	0,05
Da	0,01		
Toàn thân			1,00

2.8.2. Cơ chế tác dụng sinh học của bức xạ

Một vấn đề có ý nghĩa về tác dụng sinh học của bức xạ là cơ thể chỉ hấp thụ một lượng nhỏ năng lượng của bức xạ cũng có thể gây ra một hiệu ứng sinh học cực kỳ lớn. Khi chiếu xạ cấp với liều tương đương 1000 Sv (bằng 1 kJ/kg) được hấp thụ có thể làm chết người ngay lập tức. Như vậy, đối với nam giới nặng 70 kg, năng lượng hấp thụ tổng cộng sẽ là 70 kJ. Giá trị này nhỏ hơn nhiều so với năng lượng được giải phóng ra khi 1 mol chất (ví dụ nhiên liệu) bị oxi hóa (lên tới vài trăm kJ). Câu hỏi đặt ra là tại sao lượng nhỏ năng lượng được hấp thụ lại có thể gây ra hiệu ứng lớn đến như vậy. Điều này được giải thích rằng: Một lượng nhỏ năng

lượng được hấp thụ đã tạo ra một xung điện lớn. Năng lượng của mỗi hạt lớn gấp mũ 6 lần năng lượng liên kết hóa học. Một điểm nữa là việc chiếu xạ đã dẫn đến sự ion hóa các chất có trong cơ thể.

Bức xạ tác dụng lên cơ thể sống cũng gây ra các hiện tượng ion hóa hoặc kích thích các phân tử nước và phân tử sinh học.

Tùy thuộc vào loại phân tử sinh học bị phân hủy mà tổn thương của cơ thể sống cũng khác nhau. Nếu những phân tử quan trọng bị tác hại thì sẽ gây ra sự rối loạn chuyển hóa và dẫn đến tổn thương về mặt chức năng cùng như hình thể. Khi chiếu xạ lên cơ thể có thể gây ra hiệu ứng tức thì hoặc hiệu ứng chậm. Hiệu ứng chậm thường chiếm ưu thế vì nó xảy ra sau vài ngày, thậm chí sau vài năm. Cần lưu ý là hiệu ứng sinh học có thể là thuận nghịch, tức là cơ thể có thể hồi phục được sau tác dụng do bức xạ gây ra. Chỉ những hiệu ứng bất thuận nghịch mới được gọi là tổn thương phóng xạ mà điển hình là bệnh ung thư. Tác dụng của bức xạ lên cơ thể sống xảy ra qua hai giai đoạn liên tiếp là giai đoạn hóa lý và giai đoạn sinh học.

– *Giai đoạn hóa lý*: Xảy ra nhanh vào khoảng $10^{-13} \div 10^{-6}$ giây. Ở giai đoạn này, quá trình cơ bản là sự phân ly phóng xạ các phân tử nước và các phân tử sinh học bởi tác dụng trực tiếp của bức xạ. Do cơ thể sinh vật có hàm lượng nước khá lớn (cơ thể người có đến 70% trọng lượng là nước) nên ở giai đoạn đầu tiên quá trình ion hóa nước chiếm ưu thế.

Quá trình vật lý là quá trình sản sinh ra các ion phân tử nước tích điện dương và các electron mang điện âm.

Quá trình hóa học là quá trình sản phẩm phân ly phóng xạ của nước sẽ tham gia các phản ứng tạo nên nhiều tác nhân có khả năng phản ứng hóa học mạnh như các gốc tự do, H_2O_2, O_2, H_2...

– *Giai đoạn sinh học*: Dẫn đến thay đổi chức năng và hình thể của tế bào. Các gốc tự do $^{\bullet}OH$, $H^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$, các electron tự do, các tác nhân oxi hóa và khử có thể phản ứng với các phân tử sinh học trong cơ thể. Kết quả là các phân tử sinh học không còn thực hiện được chức năng sinh học của mình. Sự phá hủy DNA luôn được quan tâm nghiên cứu. Khi DNA bị phá hủy có thể dẫn đến ung thư và một số bệnh khác. Bức xạ có

thể gây chết hoặc làm ngừng khả năng phân chia của tế bào do tổn thương chất liệu di truyền. Bức xạ có thể làm sai lệch nhiễm sắc thể và nếu tế bào này thuộc loại di truyền thì dẫn đến bệnh phóng xạ di truyền.

Ảnh hưởng bởi liều chiếu cao đến cơ thể được chỉ ra ở bảng sau:

Bảng 2.7. Ảnh hưởng sinh học của liều chiếu cao [5]

Chiếu nhanh	1000 Sv	Chết tức thì
	100 Sv	Tác động vào trung tâm thần kinh, chết sau vài giờ.
	10 Sv	Tác động đến tế bào tạo máu, chết trong vài ngày
	1 Sv	Bị bệnh phóng xạ
Chiếu thường xuyên	0,01 Sv/nap	Bị bệnh sau 3 đến 6 tháng Bị chết sau 3 đến 6 năm
	0,001 Sv/nap	Bị bệnh phóng xạ, các biểu hiện bị nhiễm xạ sẽ xuất hiện sau vài năm.

2.8.3. Vấn đề an toàn phóng xạ

a) Giới hạn liều

Do tác hại của bức xạ lên cơ thể sống mà chúng ta phải chú ý giảm tối đa liều chiếu vào cơ thể để đảm bảo không vượt quá một giá trị giới hạn cho phép. Giá trị đó được gọi là giới hạn liều.

Giới hạn liều là giá trị liều cực đại cho phép đối với một người bị chiếu xạ trong một khoảng thời gian nào đấy.

Giới hạn liều được chia làm 2 loại: giới hạn liều cho nhân viên làm việc với môi trường có chất phóng xạ và giới hạn liều cho dân chúng. Giới hạn liều đối với nhân viên làm việc với phóng xạ trong 50 năm là 1 Sv tức là 20 mSv/năm. Đối với dân chúng thì giới hạn liều là 1 mSv/năm.

Giới hạn liều được quy định cho toàn thân cũng như quy định riêng cho các cơ quan thường dễ tiếp xúc trực tiếp với chất phóng xạ như da,

tay, chân và mắt. Giới hạn liều cho toàn thân chính là liều hiệu dụng do chiếu xạ ngoài và chiếu xạ trong gây ra cho tất cả các cơ quan trong cơ thể. Giá trị 20 mSv/năm và 1 mSv/năm cho các đối tượng nêu trên chính là liều hiệu dụng toàn thân cho các đối tượng đó. Giới hạn liều tương đương của thủy tinh thể của mắt là 150 mSv/năm, da và tay chân là 500 mSv/năm cho nhân viên làm việc với chất phóng xạ. Đối với dân chúng thì giới hạn liều tương đương cho thủy tinh thể là 15 mSv/năm, cho da là 50 mSv/năm.

Tuy nhiên, đối với nhân viên làm việc với chất phóng xạ có thể chấp nhận liều tối đa là 50 mSv/năm ở một năm bất kỳ nào đó trong 5 năm liên tiếp, nhưng vẫn phải đảm bảo liều chiếu trung bình là 20 mSv/năm. Đối với những công việc khẩn cấp đặc biệt thì liều chiếu có thể cho phép là 500 mSv một liều duy nhất trong 50 năm hoạt động nghề nghiệp. Giới hạn liều không phân biệt nam, nữ. Liều giới hạn trong suốt thời gian mang thai là 2 mSv.

Đối với dân chúng, có thể chấp nhận tăng liều chiếu trong 1 năm duy nhất trong vòng 5 năm nhưng vẫn phải đảm bảo liều chiếu trung bình là 1 mSv/năm.

b) Nhiễm xạ trong và nhiễm xạ ngoài

Cơ thể sống có thể bị nhiễm xạ theo 2 cách: Nhiễm xạ trong và nhiễm xạ ngoài.

Nhiễm xạ trong là chất phóng xạ được đưa vào cơ thể động vật qua đường hô hấp, tiêu hóa hoặc thấm qua da. Nhiễm xạ ngoài là nhiễm xạ bởi nguồn phóng xạ ở bên ngoài cơ thể.

Để chống nhiễm xạ ngoài cần thực hiện các biện pháp sau đây:

+ Giảm thời gian tiếp xúc với chất phóng xạ.

+ Tăng khoảng cách từ nguồn tới người làm việc.

+ Che chắn nguồn phóng xạ. Vật liệu để chắn tia X, tia gamma là chì, gang, bê tông. Có thể dùng nước, gạch để cản tia, nhất là với dòng nơtron. Để che chắn bức xạ beta, vật liệu thường được dùng là thủy tinh thường, thủy tinh hữu cơ pha chì, chất dẻo, nhôm.

Để chống nhiễm xạ trong cần phải thực hiện các biện pháp sau:

+ Khi làm việc với chất phóng xạ phải sử dụng phương tiện phòng hộ cá nhân như quần áo phòng hộ, găng tay, mũ, áo chì, tạp dề chì.

+ Không dùng mồm hút các chất phóng xạ dạng lỏng.

+ Không hút thuốc, ăn uống, trang điểm trong phòng làm việc có chứa chất phóng xạ. Khi bị nhiễm bẩn phóng xạ phải kịp thời tẩy xạ theo quy định.

+ Phòng làm việc phải thông thoáng khí, có tủ hốt, hệ thống cấp thoát nước phải đảm bảo hoạt động tốt.

Khi làm việc với chất phóng xạ hoặc ở môi trường có chất phóng xạ, nhân viên thường xuyên mang máy đo liều cá nhân để bảo vệ chống lại tác dụng của bức xạ. Có thể sử dụng các hóa chất có khả năng làm sạch gốc tự do để truyền vào cơ thể như là những chất có chứa liên kết đôi liên hợp (vitamin A và vitamin E) hoặc những chất dễ bị oxi hóa (vitamin C).

Chương 3

HIỆU ỨNG ĐỒNG VỊ VÀ PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ

3.1. HIỆU ỨNG ĐỒNG VỊ

3.1.1. Khái quát về hiệu ứng đồng vị

Hiệu ứng đồng vị là sự khác nhau về tính chất vật lý, hóa học, sinh học, địa chất học do sự khác nhau về số khối của các nguyên tử đồng vị của cùng một nguyên tố hóa học. Sự khác nhau này là không nhiều.

Hiđro có 3 đồng vị là ^{1}H, ^{2}D, ^{3}T có thể tạo thành 6 phân tử khác nhau: H_2, D_2, T_2, HD, HT, DT. Tương tự oxi có 3 đồng vị: ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O cũng có thể tạo được 6 phân tử oxi khác nhau. Như vậy, nếu hiđro kết hợp với oxi tạo nên phân tử nước thì có thể tạo được 18 loại phân tử H_2O có thành phần đồng vị khá nhau. Dĩ nhiên là tỷ lệ các phân tử đồng vị này phụ thuộc vào tỷ lệ thành phần đồng vị của các nguyên tố oxi và hiđro.

Đặc trưng nhiệt động của các chất được thể hiện qua hàm phân bố, sự chuyển dịch tịnh tiến của phân tử, chuyển động quay của phân tử, dao động của phân tử và sự kích thích electron. Ở một nhiệt độ không đổi thì năng lượng chuyển dịch tịnh tiến của phân tử là giống nhau.

Ta xem xét một số đặc trưng nhiệt động của phân tử 2 nguyên tử cùng loại.

- Năng lượng chuyển động quay của phân tử:

Năng lượng chuyển động quay được biểu diễn bằng phương trình Schrodinger với trường hợp trục quay cố định như sau:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} E_r\Psi = 0 \qquad (3.1)$$

Giải phương trình này thu được:

$$E_r = \frac{1}{2} I.\omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} = J(J+1)\frac{h^3}{8\pi^2 C (I_x I_y I_z)} \qquad (3.2)$$

trong đó: Ψ : Hàm sóng

I : Momen quán tính

ω : Vận tốc góc

L : Momen động lượng

J : Số lượng tử

μ : Độ hụt khối lượng.

Momen quán tính I của phân tử 2 nguyên tử được biểu diễn bằng phương trình:

$$I = m_1.r_1^2 + m_2.r_2^2 = \mu.r_o^2 \qquad (3.3.)$$

trong đó: r_1, r_2, m_1, m_2 là bán kính và khối lượng của nguyên tử thứ nhất và nguyên tử thứ hai.

r_o : khoảng cách giữa hai nguyên tử.

μ : Độ hụt khối lượng $\mu = \dfrac{m_1.m_2}{m_1 + m_2}$ (3.4)

Như vậy, μ có thể là rất khác nhau với các phân tử đồng vị khác nhau. Chính điều này dẫn đến sự thay đổi về đặc trưng hóa học của chúng. Ví dụ khối lượng của phân tử TH và D_2 gần như giống nhau nhưng μ thì lại khác nhau ($\mu_{TH} = 3/4$ và $\mu_{D_2} = 1$).

– Năng lượng dao động của phân tử hai nguyên tử (E_v) được biểu diễn bằng phương trình Schrodinger đối với dao động điều hòa:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2}(E_v - \frac{1}{2} kx^2)\Psi = 0 \qquad (3.5)$$

với $$E_v = (v + \frac{1}{2}) h.C.\omega \qquad (3.6)$$

trong đó: v là tần số dao động.

$$\omega = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

(k là hằng số như hằng số đàn hồi trong vật lý cổ điển).

$$x = r - r_e$$

(r, r_e là khoảng cách trung bình và khoảng cách ngắn nhất giữa hai nguyên tử).

Nếu so sánh tỷ số năng lượng dao động của hai phân tử đồng vị, ta có:

$$\frac{E_{v_1}}{E_{v_2}} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \qquad (3.7)$$

– Sự kích thích electron có thể được đặc trưng bằng số sóng $\bar{\nu}$ của vạch phổ. Điều này được mô tả qua định luật Miseley. Đối với nguyên tử hiđro ta có:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2.e^4}{h^3.C} \times \frac{M_a.m_e}{(M_a+m_e)} \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R_y\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3.8)$$

trong đó: M_a, m_e là khối lượng của hạt nhân và electron;

n_1, n_2: số lượng tử chính của lớp vỏ electron trong quá trình kích thích;

R_y : hằng số Rydberg = 109.737,35 cm^{-1}.

Trong biểu thức trên xuất hiện đại lượng $\frac{M_a.m_e}{(M_a+m_e)}$ chính là độ hụt khối lượng khi các đồng vị khác nhau (có sự khác nhau về khối lượng của các hạt nhân).

Tất cả những trình bày ở trên về năng lượng chuyển động quay, năng lượng dao động, năng lượng kích thích electron đều liên quan đến độ hụt khối lượng (đại lượng này là khác nhau đối với các nguyên tử và phân tử đồng vị). Sự khác nhau về độ hụt khối lượng làm xuất hiện các hiệu ứng đồng vị, tức là có sự khác nhau về đặc tính vật lý, hóa học... của các đồng vị và phân tử đồng vị.

3.1.2. Hiệu ứng đồng vị trong nghiên cứu vật lý

Ở một nhiệt độ đã cho, năng lượng chuyển động nhiệt của các khí lý tưởng đều giống nhau, không phụ thuộc vào bản chất hóa học của chất khí. Như vậy, động năng E của các phân tử khác nhau của các đồng vị hiđro (H, D, T) là:

$$E = \frac{3}{2} R.T = \frac{1}{2} m_{H_2}.v_{H_2}^2 = \frac{1}{2} m_{T_2}.v_{T_2}^2 = \frac{1}{2} m_{D_2}.v_{D_2}^2 \qquad (3.9)$$

với: m là khối lượng của các phân tử đồng vị; R là hằng số khí;

v là vận tốc của phân tử đồng vị; T là nhiệt độ.

Ta có $m_{H_2} : m_{D_2} : m_{T_2} = 1 : 1 : 3$ và từ đó:

$$v_{H_2} : v_{D_2} : v_{T_2} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \qquad (3.10)$$

Sự khác nhau về tốc độ của các phân tử đồng vị sẽ dẫn đến sự khác nhau về chuyển động của các chất khí, ví dụ như sự khuếch tán.

Chúng ta có thể ứng dụng hiệu ứng này để tách các đồng vị. Trong cột chứa một chất khí (như trong khí quyển) ta có biểu thức:

$$P_h = P_o . e^{-(Mgh/RT)} \qquad (3.11)$$

P_o: Áp suất của cột khí ở mức 0;

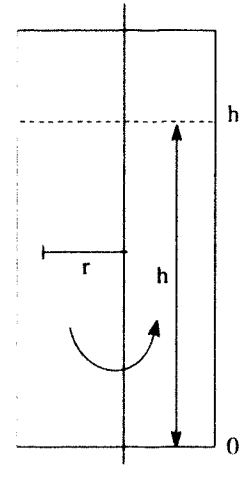
P_h: Áp suất của cột khí ở mức h;

M: Phân tử gam của khí;

g: Gia tốc trọng trường;

h: Độ cao ở mức h;

T: Nhiệt độ (thang Kewin).



Đối với 2 đồng vị hoặc hai phân tử đồng vị có số khối khác nhau là M_1 và M_2 thì:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{2,0}}{P_{1,0}} \cdot e^{-\frac{(M_2 - M_1)gh}{RT}} \qquad (3.12)$$

Cần chú ý là áp suất riêng phần của các chất khí tỷ lệ với nồng độ của các đồng vị phân tử đồng vị.

Trong trường hợp ly tâm các chất khí là phân tử đồng vị, thay $gh = (\omega \cdot r)^2$ với ω là vận tốc góc, r là khoảng cách đến trục quay, ta có:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{2,0}}{P_{1,0}} \cdot e^{-\frac{(M_2 - M_1)(\omega r)^2}{RT}} \qquad (3.13)$$

Từ biểu thức (3.12) và (3.13), nhận thấy mức độ của hiệu ứng đồng vị được xác định bằng sự khác nhau về khối lượng của các đồng vị. Điều này có nghĩa là hiệu ứng đồng vị xuất hiện với tất cả các đồng vị kể cả các nguyên tố nặng. Do vậy, nếu dùng phương pháp ly tâm có thể tách được các đồng vị của các nguyên tố nặng ra khỏi nhau như tách ^{235}U và ^{238}U.

3.1.3. Hiệu ứng đồng vị trong nghiên cứu động học phản ứng

Các phân tử có chứa nguyên tử đồng vị khác nhau thì tham gia phản ứng với tốc độ khác nhau. Hiệu ứng này được xác định qua cơ chế phản ứng (gồm các tính chất nhiệt động của các trạng thái chuyển tiếp). Như vậy có thể sử dụng hiệu ứng đồng vị trong động học để nghiên cứu cơ chế của phản ứng hóa học.

Hiệu ứng đồng vị trong động học có ý nghĩa đối với các nguyên tố nhẹ vì khối lượng các đồng vị của những nguyên tố này chênh lệch nhau nhiều nhất so với các nguyên tố khác. Chính điều này dẫn đến sự khác nhau tương đối lớn về năng lượng chuyển động quay, năng lượng dao động và năng lượng kích thích electron của các phân tử đồng vị cũng như của các trạng thái chuyển tiếp. Phản ứng của các phân tử có chứa các đồng vị khác nhau của H, C, N, O, S là rất quan trọng.

Hiệu ứng đồng vị trong động học được phân làm 2 loại: hiệu ứng sơ cấp và hiệu ứng thứ cấp.

Trong hiệu ứng sơ cấp, các liên kết có chứa các nguyên tử đồng vị sẽ bị bẻ gãy hoặc được hình thành ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

Trong hiệu ứng thứ cấp lại được chia làm 2 loại là hiệu ứng liên phân tử và hiệu ứng nội phân tử. Trong hiệu ứng liên phân tử, hai phân tử phản ứng với tốc độ khác nhau. Trong hiệu ứng nội phân tử, ở các vị trí tương đương của cùng loại phân tử sẽ có tốc độ khác nhau vì ở đó có những đồng vị khác nhau.

Hiệu ứng sơ cấp liên phân tử có thể được minh họa như sau:

$$AX + BY \xrightarrow{k_1} BX + AY \qquad (3.14)$$

$$AX' + BY \xrightarrow{k_2} BX' + AY \qquad (3.15)$$

Ở đây, hai phân tử AX và AX′ có chứa các đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố (X và X′). Khi hằng số tốc độ phản ứng $k_1 \neq k_2$ thì phản ứng của hai phân tử đồng vị AX và AX′ với phân tử BY sẽ xuất hiện hiệu ứng đồng vị sơ cấp liên phân tử.

Hiệu ứng đồng vị sơ cấp nội phân tử có thể quan sát được trong trường hợp sau đây:

$$AXX' + 2BY \longrightarrow \underset{\uparrow k_1}{BX'} + \underset{\uparrow k_2}{BX} + AYY$$

Ở đây k_1, k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng tạo nên BX′ và BX. Hiệu ứng đồng vị xảy ra thì $k_1 \neq k_2$.

Hiệu ứng đồng vị sơ cấp có thể quan sát được khi thực hiện phản ứng decacboxylate hóa axit oxalic nếu một hoặc cả hai nguyên tử cacbon được thay thế bằng đồng vị ^{13}C.

$$\begin{array}{l} {}^{12}COOH \\ | \\ {}^{12}COOH \end{array} \xrightarrow{k_1} {}^{12}CO_2$$

$$\begin{array}{l} {}^{12}COOH \\ | \\ {}^{13}COOH \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_2} {}^{12}CO_2 + H_2O + {}^{13}CO \\ \xrightarrow{k_3} {}^{13}CO_2 + H_2O + {}^{12}CO \end{array}$$

$$\begin{array}{l} {}^{13}COOH \\ | \\ {}^{13}COOH \end{array} \xrightarrow{k_4} {}^{13}CO_2 + H_2O + {}^{13}CO$$

Hiệu suất đồng vị nội phân tử xuất hiện dựa vào tỉ số k_a/k_3. Còn các hiệu ứng đồng vị liên phân tử xuất hiện dựa vào đại lượng:

$$\frac{k_1}{(k_2+k_3)}, \frac{k_1}{k_4}, \frac{(k_2+k_3)}{k_4}$$

Trong hiệu ứng đồng vị thứ cấp, nguyên tử đồng vị không trực tiếp tham gia vào phản ứng, ví dụ:

$$AXX + BY \xrightarrow{k_1} BX + AXY$$

$$AXX' + BY \xrightarrow{k_2} BX + AX'Y$$

Ở đây $k_1 \neq k_2$.

Việc nghiên cứu hiệu ứng đồng vị trong động học được thực hiện bằng cách xác định đặc trưng nhiệt động của các phân tử đồng vị.

Bảng dưới đây ghi giá trị cực đại của các hiệu ứng đồng vị trong nghiên cứu động học phản ứng.

Bảng 3.1. Hiệu ứng đồng vị trong nghiên cứu động học

Sự thay thế đồng vị		Liên kết	Tỷ số hằng số tốc độ
Hiệu ứng đồng vị sơ cấp cực đại ở 25°C			
H	D		18
H	T		60
^{12}C	^{14}C		1,5
Hiệu ứng đồng vị thứ cấp ở 25°C			
H	D	C – H	1,74
H	T	C – H	2,20
H	D	O – H	2,02
H	T	O – H	2,74
^{12}C	^{13}C	C – C	1,012
^{12}C	^{14}C	C – C	1,023

Việc nghiên cứu các hiệu ứng đồng vị giúp giải thích được cơ chế của phản ứng. Ví dụ, phản ứng oxi hóa rượu thành axit bằng brom xảy ra qua hai giai đoạn:

$$CH_3 - CH_2 - OH + Br_2 \xrightarrow{\text{chậm}} CH_3CHO + 2HBr$$

$$CH_3 - CHO + Br_2 + H_2O \xrightarrow{\text{nhanh}} CH_3 - COOH + 2HBr$$

Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn oxi hóa rượu thành anđehit. Đây là phản ứng bậc một đối với cả rượu và brom. Có thể xảy ra theo hai cơ chế:

Cách thứ nhất: Brom phản ứng với hiđro trong nhóm hiđroxyl ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng:

$$CH_3 - CH_2OH + Br_2 \xrightarrow{\text{chậm}} CH_3 - CH_2 - OBr + HBr$$

$$CH_3 - CH_2 - OBr \xrightarrow{\text{nhanh}} CH_3 - CHO + HBr$$

Nếu xảy ra theo cơ chế này thì các hiệu ứng đồng vị thứ cấp sẽ suất hiện nếu nhóm $-CH_2OH$ được đánh dấu bằng đồng vị của hiđro. Trong trường hợp thế –H bằng T, cơ chế này có thể làm giảm tốc độ phản ứng xuống 2,2 lần.

Cách thứ hai: Brom phản ứng với nguyên tử cacbon của nhóm $-CH_2OH$. Nếu thay thế một trong các nguyên tử hiđro của nhóm $-CH_2OH$ bằng tritium thì hiệu ứng đồng vị sơ cấp sẽ xuất hiện mạnh hơn. Trong trường hợp này sẽ tạo nên hai loại anđehit, một được đánh dấu và một không được đánh dấu:

$$CH_3 - CHT - OH + Br_2 \begin{cases} \xrightarrow{kT_1} CH_3 - CHO + TBr + HBr \\ \xrightarrow{kT_2} CH_3 - CTO + 2HBr \end{cases}$$

$$CH_3 - CH_2 - OH + Br_2 \xrightarrow{k_H} CH_3CHO + 2HBr$$

Vì hai phân tử sản phẩm của quá trình oxi hóa rượu được đánh dấu nên giá trị của hiệu ứng đồng vị được tính toán bằng biểu thức:

$$\frac{2k_H}{kT_1 + kT_2} = 8$$

Do vậy, bằng việc xác định tốc độ của các phản ứng có liên quan, ta có thể kết luận được phản ứng xảy ra theo cơ chế tương tác giữa Br_2 với CH_2 hoặc xảy ra theo cơ chế tạo sản phẩm trung gian là CH_3CH_2OBr.

3.1.4. Hiệu ứng đồng vị trong cân bằng hóa học

Hằng số cân bằng của các phản ứng giữa các phân tử đồng vị khác nhau có thể khác nhau. Ví dụ ta có phản ứng:

$$AX + BY \rightleftharpoons AY + BX \quad (a)$$

$$AX' + BY \rightleftharpoons AY + BX' \quad (b)$$

X, X′ là các đồng vị của cùng một nguyên tố. Hằng số cân bằng của các phản ứng này là:

$$K_a = \frac{[AY]\,[BX]}{[AX]\,[BY]} \text{ và } K_b = \frac{[AY]\,[BX']}{[AX']\,[BY]}$$

$$K = \frac{K_a}{K_b} = \frac{[BX]\,[AX']}{[BX']\,[AX]}$$

Tỷ số này chính là hằng số cân bằng của phản ứng:

$$AX + BX' \rightleftharpoons AX' + BX$$

Khi hằng số cân bằng của phản ứng trao đổi đồng vị bằng 1 thì không có hiệu ứng đồng vị tức là sự phân bố của các đồng vị là như nhau trong tất cả các hợp chất.

Bảng 3.2. Hằng số cân bằng của một số phản ứng trao đổi đồng vị ở 25°C

Phản ứng	K
$^1H_2 + 2^H_2 \rightleftharpoons 2\,^1H^2H$	3,28
$^1H^3H + {}^1H_2O \rightleftharpoons {}^1H^3HO + {}^1H_2$	6,26
$^{12}CO_2(aq) + {}^{13}CO_2(k) \rightleftharpoons {}^{13}CO_2(aq) + {}^{12}CO_2(k)$	1,017
$1/2\,^{35}Cl_2 + H^{37}Cl \rightleftharpoons 1/2\,^{37}Cl_2 + H^{35}Cl$	1,043
$1/2\,^{79}Br_2 + H^{81}Br \rightleftharpoons 1/2\,^{81}Br_2 + H^{79}Br$	1,0004

Hằng số cân bằng của hầu hết các phản ứng trao đổi đồng vị đều xấp xỉ 1 (lớn hơn 1 nhưng không bằng 1). Giá trị chênh lệch nhỏ so với 1 có một ý nghĩa quan trọng cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm vì nó là cơ sở để xây dựng phương pháp tách các đồng vị và nó còn cho chúng ta những thông tin địa chất quan trọng.

Đối với các đồng vị có sự chêch lệch nhiều về khối lượng thì hiệu ứng đồng vị sẽ ảnh hưởng khá rõ đến hằng số cân bằng. Ví dụ phản ứng:

$$HD(k) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2(k) + HDO(l)$$

ở 80°C có $K \approx 3$, nghĩa là khác xa so với 1.

3.1.5. Ứng dụng hiệu ứng đồng vị để tách các đồng vị

Bất kỳ hiệu ứng đồng vị nào cũng có thể được ứng dụng để tách các đồng vị. Chưng cất, khuếch tán khí, ly tâm, tách điện từ, điện ly, trao đổi đồng vị là các phương pháp được sử dụng rộng rãi để tách và làm giàu các đồng vị. Chúng ta hãy xem một phương pháp mới, lý tưởng là phương pháp tách đồng vị bằng lazer – Phương pháp LIS (Lazer Isotope Separation).

Phương pháp này xuất hiện vào những năm 1970 để làm giàu urani vừa hiệu quả kinh tế lại thân thiện môi trường.

Nguyên tắc của phương pháp dựa trên hiện tượng các đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố sẽ hấp thụ ánh sáng lazer ở những bước sóng khác nhau. Như vậy, có thể lựa chọn tia lazer chỉ có thể ion hóa những nguyên tử của một loại đồng vị mong muốn. Từ đó thu các hạt tích điện được xuất hiện khi chiếu chùm lazer tới.

Khả năng tách đồng vị được đặc trưng bằng hệ số tách α.

$$\alpha = \frac{X_1 (1 - X_o)}{(1 - X_1) . X_o} = \frac{R_1}{R_o} \qquad (3.16)$$

X_o, X_1 là phần mol của một đồng vị trước và sau khi tách:

$$R_o = \frac{X_o}{1 - X_o} \quad \text{và} \quad R_1 = \frac{X_1}{1 - X_1}$$

và $(1 - \alpha)$ được gọi là hệ số làm giàu. Hệ số làm giàu sau n bậc tách là:

$$A = \alpha^n = \frac{R_1}{R_o} \tag{3.17}$$

Người ta sử dụng các đồng vị được làm giàu để sản xuất nhiên liệu hạt nhân, sản xuất thanh điều khiển lò phản ứng hạt nhân hay sản xuất vũ khí hạt nhân...

Ngoài việc làm giàu đồng vị thì việc làm nghèo đồng vị cũng có ứng dụng đặc biệt quan trọng. Kẽm tự nhiên đã làm nghèo ^{64}Zn được dùng trong công nghệ hạt nhân. Người ta thêm kẽm vào nước làm mát để ngăn chặn hiện tượng ăn mòn và hình thành ^{60}Co từ vật liệu thép của lò phản ứng. Kẽm tự nhiên có chứa 48% đồng vị ^{64}Zn. Đồng vị phát tia γ là ^{65}Zn lại có thể được sinh ra bằng phản ứng ^{64}Zn (n, γ) ^{65}Zn. Để tránh sinh ra ^{65}Zn thì kẽm tự nhiên cần phải được làm nghèo ^{64}Zn xuống hàm lượng dưới 1% nhờ phương pháp ly tâm.

3.2. PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ

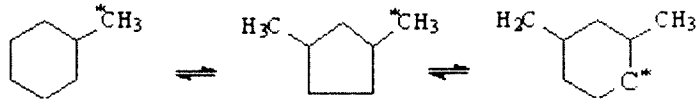
3.2.1. Trao đổi đồng vị

Trao đổi đồng vị là sự phân bố lại các nguyên tử đồng vị của một nguyên tố đã cho ở trong cùng một phân tử, giữa các phân tử khác nhau hoặc giữa các pha khác nhau mà không gây ra một sự thay đổi nào về thành phần định tính cũng như định lượng của hệ. Trao đổi đồng vị không dẫn đến sự thay đổi về mặt hóa học của hệ.

Hiện tượng trao đổi đồng vị được G. Hevesy và Zechmeiter phát hiện ra vào năm 1920 nhờ quan sát sự trao đổi giữa các nguyên tử đồng vị của chì: giữa $PbCl_2$ và $^*Pb(NO_3)_2$, giữa $Pb(CH_3COO)_2$ và $^*Pb(CH_3COO)_4$. Khi cho $PbCl_2$ vào dung dịch $^*Pb(NO_3)_2$ thì thấy sau một thời gian, lọc và thu được kết tủa có tính phóng xạ. Chắc chắn kết tủa này phải là $^*PbCl_2$. Vậy đã xảy ra quá trình trao đổi sau:

$$PbCl_2 + {}^*Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons {}^*PbCl_2 + Pb(NO_3)_2$$

Đây cũng là ví dụ về sự trao đổi đồng vị xảy ra giữa các phân tử khác nhau và giữa hai pha khác nhau. Dưới đây là ví dụ về sự trao đổi đồng vị trong cùng một phân tử.



Metylxyclohexan

Ở đây, cacbon phóng xạ đã chuyển từ mạch nhánh vào vòng.

Phản ứng hóa học mà các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng có thành phần đồng vị của cùng một nguyên tố là khác nhau thì được gọi là phản ứng trao đổi đồng vị. Phản ứng trao đổi đồng vị có $\Delta H = 0$. Vì vậy, phản ứng này xảy ra nhờ sự thay đổi entropi ($\Delta G = -T\Delta S$).

Phản ứng trao đổi đồng vị được ứng dụng rộng rãi để nghiên cứu về liên kết hóa học, bề mặt tinh thể, cấu trúc và thành phần của các hợp chất hóa học, xác định áp suất hơi bão hòa của những chất bay hơi chậm. Một ứng dụng quan trọng là tổng hợp các hợp chất đánh dấu. Ví dụ để tổng hợp K^*CN người ta thực hiện phản ứng:

$$^*CO_2 + KCN \rightleftharpoons CO_2 + K^*CN$$

Người ta phân biệt hai loại phản ứng trao đổi đồng vị là phản ứng trao đổi đồng vị đồng thể và phản ứng trao đổi đồng vị dị thể. Phản ứng trao đổi đồng vị đồng thể là phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra trong một pha. Phản ứng trao đổi đồng vị dị thể là phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra trong hệ có từ hai pha trở lên và xảy ra nhờ sự di chuyển của các hợp chất từ bên trong các pha qua bề mặt phân chia giữa hai pha. Trao đổi đồng vị dị thể có 2 trường hợp: Xảy ra giữa các pha trực tiếp tiếp xúc với nhau hoặc qua một pha trung gian.

3.2.2. Cơ chế của phản ứng trao đổi đồng vị

a) Trao đổi đồng vị nhờ quá trình phân ly

Nếu hai hợp chất hoặc hai pha chứa cùng một hợp chất bị điện ly hoặc nhiệt phân tạo thành các tiểu phân cùng loại (ion, phân tử, nguyên tử) chứa các đồng vị khác nhau của một nguyên tố nào đó thì phản ứng trao đổi đồng vị sẽ xảy ra giữa các hợp chất hoặc giữa các pha đã cho.

Phản ứng trao đổi đồng vị theo cơ chế này được mô tả bằng phương trình tổng quát sau đây:

$$AX + BX^* \rightleftharpoons A^+ + X^- + B^+ + {}^*X^- \rightleftharpoons AX^* + BX \qquad (3.18)$$

Ví dụ phản ứng trao đổi đồng vị dị thể của brom như sau:

$$AgBr(r) + NaBr^*(dd) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- + Na^+ + {}^*Br^-$$
$$\rightleftharpoons AgBr^*(r) + NaBr(dd)$$

và phản ứng trao đổi đồng vị đồng thể trong dung dịch:

$$K_2[PtBr_6] + KBr^* \rightleftharpoons 2K^+ + [PtBr_5]^- + Br^- + K^+ + {}^*Br^-$$
$$\rightleftharpoons K_2[PtBr_5Br^*] + KBr$$

Dưới đây là phản ứng trao đổi đồng vị thông qua quá trình nhiệt phân:

$$S_2Cl_2 + S_8^* \rightleftharpoons S_2 + Cl_2 + S_2^* + S_6 \rightleftharpoons {}^*S_2Cl_2 + S_8$$

$$PCl_5 + Cl_2^* \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2 + Cl_2^* \rightleftharpoons PCl_3Cl_2^* + Cl_2.$$

b) Trao đổi đồng vị nhờ quá trình kết hợp

Phản ứng trao đổi đồng vị có thể xảy ra khi hai hợp chất của cùng một nguyên tố có thể kết hợp với nhau để tạo thành một hợp chất mới (phức chất, phân tử đime...). Cơ chế của phản ứng có thể được biểu diễn bằng phản ứng tổng quát sau đây:

$$AX + BX^* \rightleftharpoons ABXX^* \rightleftharpoons AX^* + BX \qquad (3.19)$$

Ví dụ phản ứng:

$$HBr + Br^*Br \rightleftharpoons HBr_2Br^* \rightleftharpoons HBr^* + Br_2$$

Trên thực tế có những phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra nhờ cả hai quá trình phân ly và kết hợp ví dụ:

$$LiBr^* + R_3CBr \rightleftharpoons Li^+ + {}^*Br^- + R_3CBr \rightleftharpoons [Br^*R_3CBr]^- + Li^+$$
$$\rightleftharpoons LiBr + R_3CBr^*$$

c) Trao đổi đồng vị nhờ các quá trình hóa lý thuận nghịch khác

Sự trao đổi đồng vị có thể xảy ra trong mọi quá trình hóa lý thuận nghịch khác nếu trong hệ có các phân tử chứa các đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố. Ví dụ, trao đổi đồng vị thủy ngân giữa các pha hơi và pha lỏng, trao đổi đồng vị cacbon trong phân tử benzen giữa pha hơi và pha lỏng.

Trong một số trường hợp, phản ứng trao đổi đồng vị đòi hỏi sự tham gia của một chất thứ ba để hình thành một hợp chất trung gian. Chất này được gọi là chất mang nguyên tử đồng vị. Ví dụ, trong phản ứng dưới đây thì $AlBr_3$ đóng vai trò như chất mang nguyên tử đồng vị:

$$R_IBr^* + AlBr_3 \rightleftharpoons R_IAlBr^*Br_3 \rightleftharpoons R_IBr + AlBr_3^*$$

$$R_{II}Br + AlBr_3^* \rightleftharpoons R_{II}AlBrBr_3^* \rightleftharpoons R_{II}Br^* + AlBr_3$$

Cần lưu ý rằng không chỉ các nguyên tử đồng vị mà các nhóm chứa nguyên tử đồng vị cũng tham gia quá trình trao đổi đồng vị.

Ví dụ:

$$Hg(C_6H_5)_2 + Hg(^*C_6H_5)Br \rightleftharpoons Hg(^*C_6H_5)_2 + Hg(C_6H_5)Br.$$

d) Trao đổi đồng vị nhờ quá trình trao đổi electron

Sự chuyển dịch electron từ nguyên tử đồng vị của một hợp chất này sang nguyên tử đồng vị khác cùng nguyên tố của một hợp chất khác có thể dẫn đến sự phân bố lại các nguyên tử đồng vị trong hệ. Điều này tương tự như một phản ứng trao đổi đồng vị. Ví dụ:

$$FeCl_2 + Fe^*Cl_3 \rightleftharpoons Fe^*Cl_2 + FeCl_3$$

$$Fe^{2+} + \overset{\overset{\bar{e}}{\downarrow}}{Fe^{*3+}} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Fe^{*2+}$$

Từ nghiên cứu cơ chế của phản ứng trao đổi đồng vị ta có thể đưa ra kết luận: "*Phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra trong những trường hợp khi các hợp chất có trong hệ là những chất có khả năng điện ly hoặc nhiệt ly và giữa chúng có thể xảy ra những quá trình hóa lý thuận nghịch hoặc sự trao đổi electron*".

3.2.3. Trao đổi đồng vị trong các hợp chất khác nhau

Trao đổi đồng vị trong các hợp chất liên kết ion của hai nguyên tố:

Các hợp chất này dễ dàng có sự trao đổi đồng vị khi bị nhiệt phân, điện ly trong dung dịch hay ở trạng thái nóng chảy.

Trao đổi đồng vị trong các hợp chất oxiaxit và muối của chúng:

Các hợp chất này dễ dàng có sự trao đổi ion hiđro hoặc ion kim loại liên kết với gốc axit. Nguyên tử oxi trong gốc axit cũng có thể tham gia

trao đổi đồng vị. Sự trao đổi đồng vị ở nguyên tử trung tâm (các nguyên tử phi kim) hầu như không xảy ra (ví dụ như không xảy ra sự trao đổi đồng vị của photpho trong NaH_2PO_4).

Trao đổi đồng vị trong phức chất:

Xảy ra dễ dàng với các ion cầu ngoại. Những thành phần khác của phức chất cũng có thể tham gia trao đổi đồng vị nhưng ở tốc độ chậm vì tốc độ trao đổi phụ thuộc vào hằng số bền của phức. Các ion trung tâm về nguyên tắc không tham gia trao đổi. Tuy nhiên, khi độ bền của phức thấp thì có thể xảy ra trao đổi ở cả ion trung tâm.

Trao đổi đồng vị trong các bazơ:

Xảy ra nhanh với ion kim loại, nhóm –OH và nguyên tử hiđro.

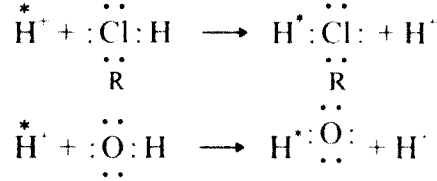
Trao đổi đồng vị của hợp chất hữu cơ:

Các nguyên tử halogen trong các dẫn xuất halogen của hợp chất hữu cơ có thể trao đổi với các nguyên tử halogen tự do hoặc với các ion halogenua trong dung dịch.

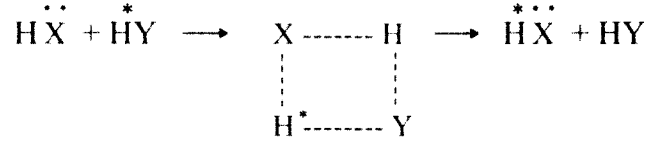
Ở điều kiện thường, các nguyên tử oxi, nitơ, lưu huỳnh liên kết với cacbon không tham gia phản ứng trao đổi đồng vị. Tuy nhiên oxi trong nhóm –OH của rượu lại khá hoạt động nên có thể tham gia trao đổi. Ở nhiệt độ cao, các liên kết C – S, S – S trong các hợp chất polithionat trở nên hoạt động và nguyên tử S có thể tham gia trao đổi.

Nguyên tử H của các hợp chất hữu cơ chỉ tham gia phản ứng trao đổi đồng vị khi ở nhóm –NH, –SH, OH... Ngoài ra, hiđro có thể tham gia trao đổi với hợp chất có chứa cặp electron tự do.

Ví dụ:



Sự trao đổi có thể xảy ra qua giai đoạn hình thành phức trung gian hoạt động (kém bền) như:



Khi không có cặp electron tự do, H của liên kết C – H có thể tham gia trao đổi nếu chất đưa vào có khả năng phân ly cho H^+. Ví dụ trong môi trường kiềm mạnh, hoặc axit mạnh có thể xảy ra phản ứng trao đổi như sau:

$$R - H + OH^{*-} \longrightarrow R^- + H^*{-}OH \longrightarrow RH^* + OH^- \text{ (kiềm mạnh)}$$

$$R - H + H^{*+} \longrightarrow R - H - H^{*-} \longrightarrow RH^* + H^+ \quad \text{(axit mạnh)}$$

Sự trao đổi của hiđro trong liên kết C – H phụ thuộc vào độ axit, bazơ của môi trường, độ dài mạch cacbon và các tương tác có khả năng làm yếu liên kết của hiđro trong C – H.

Các nguyên tử cacbon trong liên kết C – C chỉ tham gia trao đổi đồng vị trong các phản ứng hóa học thuận nghịch có kèm theo sự thay đổi về cấu trúc phân tử.

3.3. NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ

3.3.1. Hằng số cân bằng, hệ số trao đổi và mức độ trao đổi

a) Hằng số cân bằng: là một đại lượng quan trọng của phản ứng trao đổi đồng vị. Giả sử có phản ứng:

$$mAX_n^* + nBX_m \rightleftharpoons mAX_n + nBX_m^* \qquad (3.20)$$

Hằng số cân bằng được tính bằng biểu thức:

$$K = \frac{[AX_n]^m\,[BX_m^*]^n}{[AX_n^*]^m\,[BX_m]^n} \qquad (3.21)$$

b) Hệ số trao đổi: là đại lượng được đo bằng tỷ số nồng độ các chất sản phẩm phản ứng và chất tham gia phản ứng có chứa các đồng vị của nguyên tố nghiên cứu chia cho tỷ số nồng độ chất tham phản ứng và chất sản phẩm phản ứng có chứa các đồng vị của nguyên tố nói trên. Hệ số trao đổi được kí hiệu là α:

$$\alpha = \frac{[BX_m^*]}{[BX_m]} : \frac{[AX_n^*]}{[AX_n]} \qquad (3.22)$$

Khi m = n = 1 thì k = α.

Trong phương pháp tách đồng vị bằng kỹ thuật trao đổi đồng vị, dựa vào hệ số trao đổi người ta có thể tính được số bậc cần thực hiện trong quá trình tách. Xét phản ứng trao đổi đồng vị sau:

$$AX^* + BX \rightleftharpoons AX + BX^*$$

Đặt: $a = [AX^*] + [AX]$ (a: tổng nồng độ các hợp chất chứa A)

$b = [BX^*] + [BX]$ (b: tổng nồng độ các hợp chất chứa B)

Nếu gọi S_A, S_B là hoạt độ riêng theo phần mol của AX^* và BX^* ta có:

$$S_A = \frac{[AX^*]}{a} \; ; \; S_B = \frac{[BX^*]}{b} \tag{3.23}$$

Vậy: $[AX^*] = a \, . \, S_A$ và $[BX^*] = b \, . \, S_B$

$$[AX] = a - aS_A = a\,(1 - S_A) \tag{3.24}$$

$$[BX] = b - bS_B = b\,(1 - S_B) \tag{3.25}$$

Nếu ở thời điểm ban đầu, đồng vị X^* chỉ ở trong hợp chất AX^* thì:

$$[AX^*]_o = a.S_{A,o} = b.S_B + aS_A = b.S_{B,cb} + a.S_{A,cb} \tag{3.26}$$

Kí hiệu o, cb là chỉ ở trạng thái đầu và trạng thái cân bằng.

Từ đây ta có:

$$S_B = \frac{a\,(S_{A,o} - S_A)}{b}$$

thay vào biểu thức $\alpha = \dfrac{S_B \, . \, (1 - S_A)}{S_A \, . \, (1 - S_B)}$

(biểu thức này rút ra từ 3.22, 3.23, 3.24, 3.25) ta được:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{S_A}{(1 - S_A)} \left[\frac{b}{a} \times \frac{1}{(S_{A,o} - S_A)} - 1 \right] \tag{3.27}$$

Trong phản ứng trao đổi đồng vị thì S_A và $S_{A,o}$ là khá nhỏ so với 1, nên một cách gần đúng:

$$\boxed{\frac{1}{\alpha} = \frac{b}{a} \times \frac{S_A}{(S_{A,o} - S_A)}} \tag{3.28}$$

Trong trường hợp tổng quát phương trình (3.26) có dạng:

$$n.a.S_{A,o} = m.b.S_B + n.a.S_A = m.b.S_{B,cb} + n.a.S_{B,cb} \quad (3.29)$$

và phương trình (3.28) có dạng:

$$\boxed{\frac{1}{\alpha} = \frac{m.b}{n.a} \times \frac{S_A}{(S_{A,o} - S_A)}} \quad (3.30)$$

c) Mức độ trao đổi: là đại lượng đặc trưng cho mức độ tiến tới trạng thái cân bằng của phản ứng trao đổi đồng vị. Mức độ trao đổi được kí hiệu bằng chữ F.

$$F = \frac{S_B - S_{B,o}}{S_{B,cb} - S_{B,o}} \quad (3.31)$$

Nếu ở thời điểm ban đầu $S_{B,o} = 0$ thì:

$$F = \frac{S_B}{S_{B,cb}} \quad (3.32)$$

Như vậy, mức độ trao đổi chính là đại lượng được đo bằng tỷ số hoạt độ riêng theo phần mol của chất BX^* ở thời điểm t và thời điểm cân bằng.

Mức độ trao đổi còn được dùng để biểu diễn tốc độ của phản ứng theo phương trình:

$$F = 1 - e^{-\frac{(a+b)}{ab}.kt} \quad (3.33)$$

với k là hằng số tốc độ của phản ứng trao đổi.

3.3.2. Nhiệt động học của phản ứng trao đổi đồng vị đồng thể

Phản ứng trao đổi đồng vị đồng thể là phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra trong một pha duy nhất. Nếu trong hệ đồng thể có các phân tử khác nhau chứa các đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố thì có thể xảy ra sự trao đổi đồng vị. Ví dụ:

$$C_2H_5I(dd) + NaI^*(dd) \rightleftharpoons C_2H_5I^*(dd) + NaI(dd)$$

Xét phản ứng: $AX^* + BX \rightleftharpoons AX + BX^*$

Sự tăng nồng độ của BX^* được xác định bằng sự khác nhau về tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

$$\frac{d[BX^*]}{dt} = k_1 [AX^*][BX] - k_2 [AX][BX^*] \qquad (3.34)$$

Hằng số tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch của phản ứng trao đổi đồng vị là bằng nhau:

$$k_1 = k_2 = k$$

Thay $k_1 = k_2 = k$, nhân và chia vế phải của phương trình (3.34) với ab, ta được biểu thức:

$$\frac{d[BX^*]}{dt} = k \,.\, ab \left\{ \frac{[AX^*][BX] - [AX][BX^*]}{ab} \right\}$$

Tích k.a.b chính là tốc độ trao đổi W của các nguyên tử X giữa phân tử AX và BX. Từ phương trình (3.23), ta có:

$$ab = \frac{[AX^*][BX^*]}{S_A . S_B} ,$$

vậy thì:

$$\frac{b.dS_B}{dt} = W.S_A.S_B \left\{ \frac{[AX^*][BX] - [AX][BX^*]}{[AX^*][BX^*]} \right\} = W(S_A - S_B)$$

hay:

$$\boxed{\frac{dS_B}{dt} = \frac{W}{b}(S_A - S_B)} \qquad (3.35)$$

Thế S_A từ phương trình (3.26) và thay thế $S_{A,cb} = S_{B,cb}$ (vì tương đương nhau) ta được:

$$\frac{dS_B}{dt} = \frac{W(a + b)}{ab}(S_{B,cb} - S_B).$$

Biến đổi tiếp, ta được: $-\frac{d(S_{B,cb} - S_B)}{S_{B,cb} - S_B} = \frac{W(a + b)}{ab} dt .$

Tích phân 2 vế cho: $\quad -\ln(S_{B,cb} - S_B) = \frac{W(a + b)}{ab} t + C$

Ở thời điểm t = 0, thì $S_B = S_{B,o}$, nên $C = -\ln (S_{B,cb} - S_{B,o})$

Vậy: $$-\ln \frac{(S_{B,\infty} - S_B)}{S_{B,\infty} - S_{B,o}} = \frac{(a + b)}{ab} Wt$$

hay: $$-\ln \frac{(S_{B,cb} - S_{B,o}) - (S_B - S_{B,o})}{(S_{B,cb} - S_{B,o})} = \frac{(a + b)}{ab} Wt \qquad (3.36)$$

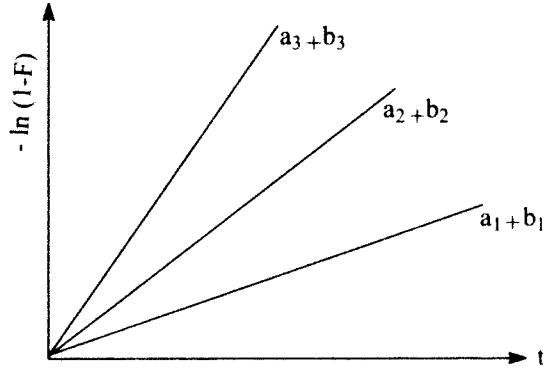
Từ phương trình (3.31) và (3.36), ta có:

$$-\ln (1 - F) = \frac{(a + b)}{ab} W.t \qquad (3.37)$$

hay

$$Wt = -\frac{ab}{(a + b)} . \ln (1 - F) \qquad (3.38)$$

Từ phương trình (3.37) thấy rằng khi nồng độ của AX (a) và nồng độ của BX (b) không thay đổi thì $-\ln (1 - F)$ là hàm tuyến tính theo thời gian t. Đồ thị hàm này sẽ đi qua gốc tọa độ và có độ dốc phụ thuộc vào a và b (xem hình 3.1).



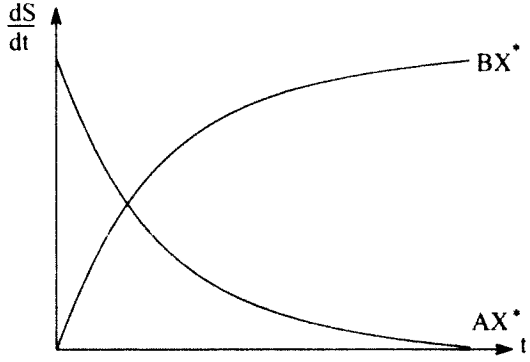
Hình 3.1. Sự phụ thuộc của hàm $-\ln(1 - F)$ vào thời gian trao đổi ở những giá trị nồng độ khác nhau của AX và BX

$$a_3 + b_3 > a_2 + b_2 > a_1 + b_1$$

Từ biểu thức (3.37) ta có:

$$F = 1 - e^{-\frac{(a+b)}{ab} W.t} \qquad (3.39)$$

Hoạt độ riêng của BX^* tăng theo hàm mũ, còn hoạt độ riêng của AX^* thì giảm theo hàm mũ. Điều này được minh họa trên hình 3.2.

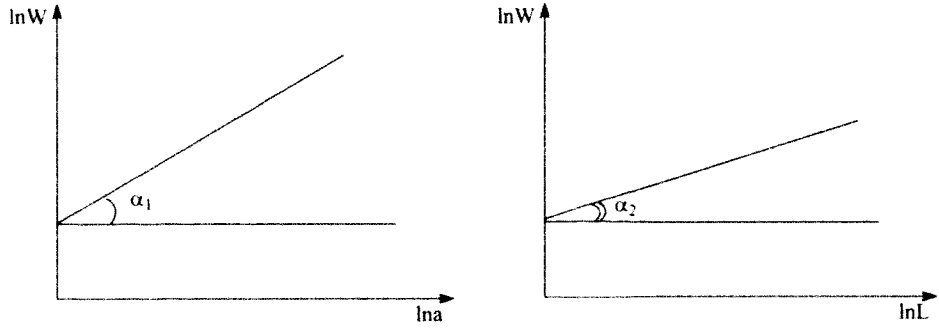


Hình 3.2. Sự thay đổi hoạt độ riêng của các chất theo thời gian

Đối với phản ứng trao đổi đồng vị tổng quát (3.20), tốc độ phản ứng được tính bằng biểu thức:

$$W = k \cdot a^m \cdot b^n \qquad (3.40)$$

k là hằng số tốc độ của phản ứng trao đổi.



Hình 3.3. Đồ thị xác định bậc của phản ứng trao đổi đồng vị

Bậc của phản ứng là tổng (a + b) tức cùng là (m + n). Bằng thực nghiệm, vẽ đường biểu diễn sự phụ thuộc của lnW vào lna và lnb. Từ đồ thị, ta xác định được n và m.

$$n = \text{tang}\ \alpha_1\ , \quad m = \text{tang}\ \alpha_2.$$

Một phương pháp khác xác định bậc của phản ứng bằng thực nghiệm là xác định sự phụ thuộc của thời gian bán trao đổi vào nồng độ

chất tham gia phản ứng. Trong thời gian bán trao đổi quá trình xảy ra được một nửa. Do vậy, mức độ trao đổi F = ½ và phương trình (3.38) sẽ là:

$$\ln 2 = \frac{(a + b)}{ab} \times W \times t_{1/2}$$

hay

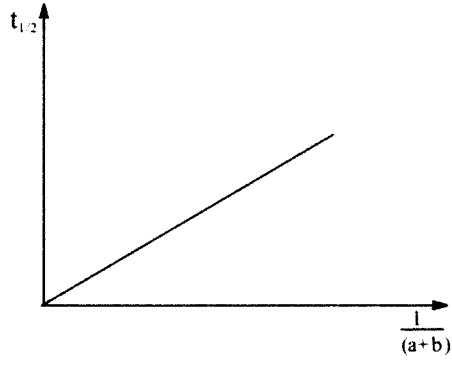
$$t_{1/2} = \frac{ab}{(a + b)} \times \frac{\ln 2}{W} = \frac{\ln 2}{2k_1} \qquad (3.41)$$

Nếu thời gian bán trao đổi không phụ thuộc vào nồng độ của các chất tham gia trao đổi thì phản ứng xảy ra là bậc một.

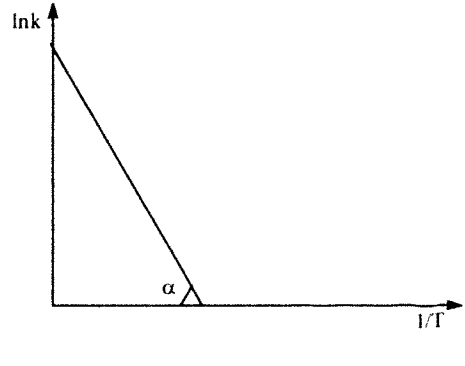
$$W = k_1.a$$

$$t_{1/2} = \frac{a.a}{(a + a)} \times \frac{\ln 2}{W} = \frac{\ln 2}{2k_1} \qquad (3.42)$$

Ví dụ về quá trình này là sự trao đổi đồng vị xảy ra trong một phân tử. Thời gian bán trao đổi không phụ thuộc vào nồng độ của chất.



Hình 3.4. Sự phụ thuộc của $t_{1/2}$ vào tổng nồng độ của các dạng trao đổi



Hình 3.5. Xác định năng lượng hoạt hóa của quá trình trao đổi

Nếu thời gian bán trao đổi tỷ lệ nghịch với bậc nhất nồng độ các chất phản ứng thì phản ứng sẽ là bậc hai. Trong trường hợp này:

$$W = k_2.a.b \qquad (3.43)$$

Khi a = b, thì $W = k_2.a^2$ (3.44)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2a.k_2}$$

$$\text{Khi } a \neq b, \quad \text{thì } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{(a + b)\, k_2} \tag{3.45}$$

Như vậy, $t_{1/2}$ tỉ lệ nghịch với tổng nồng độ các chất tham gia trao đổi (hình 3.4).

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng trao đổi đồng vị được tính theo phương trình Areniuyt:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \tag{3.46}$$

hay

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Hình 3.5 biểu diễn sự phụ thuộc của lnk vào 1/T và

$$\text{tang } \alpha = \frac{E}{R} \tag{3.47}$$

3.3.3. Nhiệt động học của phản ứng trao đổi đồng vị dị thể

Phản ứng trao đổi đồng vị dị thể xảy ra qua một số giai đoạn liên tiếp nhau. Các bước quan trọng nhất là: chuyển các chất từ các pha lên bề mặt ranh giới hai pha; phản ứng trao đổi đồng vị; các sản phẩm của phản ứng trao đổi chuyển khỏi vùng xảy ra quá trình trao đổi và chuyển vào một pha nào đấy. Quá trình cuối cùng có thể là kết quả của sự phân ly, khuếch tán bề mặt... Động học tổng cộng của quá trình trao đổi đồng vị được xác định bởi giai đoạn xảy ra chậm nhất. Chúng ta xem xét hai trường hợp:

Trường hợp tốc độ khuếch tán ở trong hai pha lớn hơn tốc độ trao đổi. Khi đó quá trình trao đổi quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình. Trường hợp thứ hai là tốc độ trao đổi lớn hơn tốc độ khuếch tán ở trong một hoặc cả hai pha. Tốc độ của giai đoạn khuếch tán khi đó sẽ quyết định tốc độ của cả quá trình.

Trong trường hợp thứ nhất, định luật hàm mũ về sự thay đổi tốc độ chuyển dịch của đồng vị nghiên cứu theo thời gian từ một pha sang một pha khác được áp dụng hoàn toàn giống như trường hợp trao đổi đồng vị đồng thể. Các biểu thức tính toán đối với trao đổi đồng vị đồng thể cũng

có giá trị khi số các nguyên tử trao đổi trong dung dịch hoặc trong pha khí là nhỏ nhưng ở trên bề mặt tiếp giáp giữa hai pha là lớn và không có sự khuếch tán trong pha rắn.

Nếu thay thế giá trị nồng độ bằng số phần nguyên tử của nguyên tố tham gia trao đổi trên bề mặt của pha rắn trong dung dịch là $N'(r)$ và $N'(dd)$ và tốc độ phản ứng bằng số nguyên tử trao đổi trong một đơn vị thời gian N' trong phương trình (3.37) chúng ta sẽ có biểu thức:

$$-\ln(1-F) = \frac{N'(r) + N'(dd)}{N'(r) \times N'(dd)} \times t \times N' \qquad (3.48)$$

hay

$$N'.t = \frac{N'(r) \times N'(dd)}{N'(r) + N'(dd)} \times \ln(1-F) \qquad (3.49)$$

Từ phương trình (3.42), chúng ta có:

$$t_{1/2} = \frac{N'(r) \times N'(dd)}{N'(r) + N'(dd)} \times \frac{\ln 2}{N'} \qquad (3.50)$$

Phương trình kinh nghiệm của phản ứng trao đổi đồng vị dị thể:

Sự trao đổi đồng vị dị thể rắn-lỏng không thể được mô tả bằng phương trình động học chính xác về mặt lý thuyết. Đối với phản ứng bề mặt của các muối ít tan, phương trình thực nghiệm đã được Imme đưa ra vào năm 1933.

$$X_{cb} - x_t = A_1.e^{-k_1.t} + A_2.e^{-k_2.t} + A_3.e^{-k_3.t} \qquad (3.51)$$

ở đây: x_t, x_{cb} là lượng đồng vị phóng xạ có trên bề mặt pha rắn ở thời điểm t và thời điểm cân bằng,

k_1, k_2, k_3 là hằng số tốc độ và A_1, A_2, A_3 là hệ số thực nghiệm.

Các số hạng của phương trình (3.51) như là biểu thị các phản ứng bậc một xảy ra một cách đồng thời. Tuy nhiên, phương trình này chỉ là hình thức mà không cho ta biết được thông tin nào về cơ chế phản ứng thực. Đã có một số nhà khoa học giải thích về hằng số tốc độ và hệ số thực nghiệm. Những vấn đề giải thích này bao gồm lý thuyết về giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Phương trình tương tự đã được sử dụng để mô tả động học của quá trình xảy ra trên bề mặt bột tinh thể/dung dịch

hoặc trên bề mặt kim loại/dung dịch. Các số liệu thực nghiệm cho thấy cần phải có thêm các số hạng trong phương trình động học.

Nhiều quá trình trao đổi đồng vị dị thể giữa kim loại và ion của nó đã được nghiên cứu để xác định tốc độ trao đổi trong cân bằng như hệ Ag/Ag^+. Động học của quá trình trao đổi dị thể giữa kim loại và ion của nó được mô tả bằng phương trình:

$$x_t = x_{cb}\,(1 - e^{-t/\tau}) \tag{3.52}$$

$$\tau = x_{cb} \cdot \frac{v_o.v_j + v_d.v_J + v_o.v_d}{v_o.v_j.v_d} \tag{3.53}$$

với v_o : tốc độ khuếch tán bề mặt;

v_j : tốc độ trao đổi electron;

v_d : tốc độ khuếch tán trong dung dịch;

τ : là hàm ngược với hàm nồng độ và nó cho các thông tin về giai đoạn xác định tốc độ của phản ứng và cơ chế của trao đổi đồng vị.

Động học của trao đổi đồng vị dị thể được mô tả bằng phương trình thực nghiệm, trong đó có tính đến sự không đồng nhất của bề mặt. Ví dụ:

$$x_t = b \,.\, t^n \tag{3.54}$$

b, n là các giá trị thực nghiệm.

Khi nghiên cứu sự trao đổi đồng vị dị thể trên bề mặt kim loại, người ta rút ra các kết luận sau:

+ Trong cân bằng giữa kim loại và dung dịch, sự trao đổi đồng vị xảy ra liên tục.

+ Tốc độ trao đổi electron (dòng trao đổi) chỉ có thể đo được trong những trường hợp đặc biệt khi mà giai đoạn xác định tốc độ của phản ứng bề mặt là sự trao đổi electron (như trong hệ Fe/Fe^{2+}).

3.3.4. Ứng dụng của hiện tượng trao đổi đồng vị

a) Tổng hợp các hợp chất đánh dấu phóng xạ

Trao đổi đồng vị được sử dụng rộng rãi để đưa các đồng vị phóng xạ vào trong phân tử của các hợp chất khác nhau. Trong phương pháp này

cần thiết phải có sự tiếp xúc trực tiếp của các chất tham gia trao đổi đồng vị và sau đó chúng lại được tách ra khỏi nhau. Đây là phương pháp quan trọng để đưa các đồng vị phóng xạ vào trong các hợp chất có thành phần phức tạp mà khó thực hiện được bằng tổng hợp hóa học trực tiếp. Dưới đây là một số vị dụ:

$$C_2H_5Br + AgBr^{82} \rightleftharpoons C_2H_5Br^{82} + AgBr$$

$$^{14}CO_2 + KCN \rightleftharpoons CO_2 + K^{14}CN$$

$$Ba^{35}SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + H_2{}^{35}SO_4$$

b) Xác định diện tích bề mặt

Paneth đã chứng minh sự trao đổi đồng vị dị thể trên bề mặt pha rắn thì nhanh hơn ở bên trong pha rắn. Như vậy, có thể xác định diện tích bề mặt riêng của chất rắn từ tỷ số hoạt độ của chất rắn và hoạt độ dung dịch bão hòa của nó. Phương pháp xác định diện tích bề mặt dựa vào nguyên tắc này được gọi là phương pháp Paneth.

Ta xét ví dụ về xác định diện tích bề mặt riêng của $PbSO_4$ bằng cách sử dụng đồng vị chì phóng xạ $^{212}Pb^{2+}$. Sự trao đổi đồng vị xảy ra giữa các ion chì ở trong dung dịch và trên bề mặt của $PbSO_4$:

$$^{212}Pb^{2+} + {}^{207}PbSO_4 \rightleftharpoons {}^{212}PbSO_4 + {}^{207}Pb^{2+}$$

Vì không có phản ứng hóa học xảy ra nên quá trình xảy ra theo hướng thay đổi entropi của hỗn hợp. Khi sự trao đổi đồng vị chỉ xảy ra trên bề mặt thì tỷ số hoạt độ của dung dịch và của pha rắn được xác định bằng tỷ số giữa số nguyên tử (ion) trong dung dịch và số nguyên tử (ion) trên bề mặt pha rắn:

$$\frac{\text{Hoạt độ của dung dịch}}{\text{Hoạt độ của chất rắn}} = \frac{C.V}{X} \qquad (3.55)$$

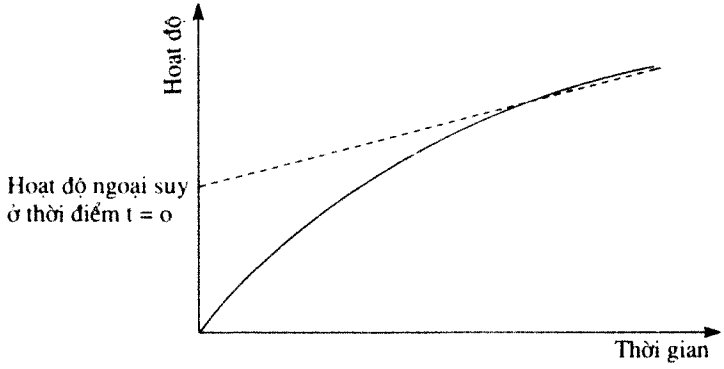
trong đó: V là thể tích của dung dịch;

C là nồng độ của dung dịch bão hòa;

X là số nguyên tử (ion) trên bề mặt.

Sau khi nhân X với tiết diện của nguyên tử (ion) trên bề mặt ta sẽ có được giá trị diện tích bề mặt riêng của pha rắn.

Các nguyên tử (ion) phóng xạ có thể được chuyển vào bên trong chất rắn (trong mạng lưới tinh thể). Hiệu ứng này được chứng minh bằng lý thuyết động học của trao đổi đồng vị. Hoạt độ phóng xạ là một hàm của thời gian (hình 3.6).



Hình 3.6. Xác định sự trao đổi bề mặt từ sự phụ thuộc của hoạt độ phóng xạ vào thời gian trong phản ứng trao đổi đồng vị dị thể

Đường cong động học có hai phần: một phần tăng nhanh và tương ứng với sự trao đổi nhanh trên bề mặt và một phần tăng chậm ứng với sự trao đổi chậm (sự kết tinh) với pha có khối lượng lớn. Ngoại suy đường cong về thời điểm đầu (t = 0) nó cắt trục tung ở giá trị hoạt độ ứng với sự trao đổi bề mặt sạch.

Đối với các chất tinh thể, chỉ một phần trên bề mặt mới là bề mặt hoạt động. Chỉ ở trên bề mặt hoạt động mới xảy ra sự trao đổi với các nguyên tử hoặc ion của dung dịch. Bề mặt hoạt động phụ thuộc vào nhiệt độ. Theo Imme, mối quan hệ giữa bề mặt hoạt động X* và tổng bề mặt X tuân theo phương trình sau:

$$X^* = X.e^{-E/RT} \qquad (3.56)$$

trong đó: E là năng lượng hoạt hóa của quá trình trao đổi đồng vị, T là nhiệt độ của quá trình trao đổi.

Tổng diện tích bề mặt được xác định bằng việc đo diện tích bề mặt hoạt động ở những nhiệt độ khác nhau.

Chương 4

ĐIỀU CHẾ VÀ TÁCH CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ

4.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ

Hiện nay có 3 phương pháp cơ bản để điều chế các đồng vị phóng xạ:

– Tách các sản phẩm phân rã phóng xạ của urani và thori từ quặng phóng xạ tự nhiên (sản phẩm phân rã của ^{235}U, ^{238}U và ^{232}Th). Kết quả sẽ thu được các đồng vị phóng xạ của các nguyên tố hóa học có số thứ tự Z từ 81 ÷ 91.

– Tách các đồng vị phóng xạ từ sản phẩm phân hạch của các hạt nhân nặng mà chủ yếu là của urani.

– Thực hiện các phản ứng hạt nhân và sau đó tiến hành tách các đồng vị phóng xạ được tạo thành khỏi bia đã được chiếu xạ.

Ngoài ra, như chúng ta đã biết trong tự nhiên còn có một số các đồng vị phóng xạ có chu kì bán rã lớn. Song đến nay việc tách các đồng vị này còn chưa được quan tâm.

Trong quặng urani và thori, ngoài các đồng vị phóng xạ là sản phẩm của các dãy phân rã phóng xạ còn có một lượng các chất không phóng xạ. Vì vậy, việc tách riêng rẽ các đồng vị phóng xạ từ hỗn hợp phức tạp này là một công việc hết sức khó khăn.

Sản phẩm phân hạch của hạt nhân urani cũng là một hỗn hợp phức tạp các đồng vị phóng xạ của một số lớn các nguyên tố hóa học. Do đó, việc làm giàu, tách và làm sạch đồng vị là điều không hề đơn giản.

Khi dùng đạn hạt nhân bắn phá vào bia để thực hiện phản ứng hạt nhân thì sản phẩm là đồng vị phóng xạ lại được phân bố trong một lượng lớn nguyên tử bia không phóng xạ (hàm lượng đồng vị phóng xạ được hình thành ở trong bia là khá thấp). Ngoài ra, sản phẩm thu được cũng có thể là hỗn hợp phức tạp các đồng vị phóng xạ được hình thành từ các phản ứng hạt nhân. Nếu đồng vị phóng xạ được điều chế bằng phản ứng

hạt nhân mà trong đó không có sự thay đổi điện tích của nhân sản phẩm so với nhân bia như phản ứng (n, γ); (n, 2n); (n, n); (γ, n); (d, p) thì việc tách nhân sản phẩm ra khỏi nhân bia chỉ có thể được thực hiện thông qua hiệu ứng giật lùi. Với những phản ứng mà hạt nhân sản phẩm có điện tích hạt nhân khác với nhân bia như phản ứng (n, p); (n, α); (p, n); (p, γ); (α, n);... thì bắt buộc phải thực hiện việc tách đồng vị phóng xạ. Phép tách này có thể được tiến hành bằng phương pháp kết tủa với chất mang đồng vị hoặc chất mang không đồng vị, chưng cất...

Trong trường hợp đồng vị phóng xạ tồn tại trong một hỗn hợp phức tạp chứa các đồng vị phóng xạ và đồng vị không phóng xạ, người ta thường thực hiện quá trình tách qua 2 giai đoạn: Giai đoạn tách nhóm và giai đoạn tách riêng rẽ các đồng vị có trong mỗi nhóm.

Quá trình tách một đồng vị phóng xạ khỏi một hỗn hợp đồng vị (phóng xạ hoặc không phóng xạ) được gọi là quá trình làm giàu. Đặc trưng cho quá trình làm giàu đồng vị phóng xạ là hệ số làm giàu. Hệ số làm giàu là đại lượng được đo bằng tỷ số hoạt độ phóng xạ riêng của đồng vị sau khi tách và hoạt độ phóng xạ riêng của đồng vị trước khi tách.

4.2. ĐIỀU CHẾ ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ BẰNG THỰC HIỆN PHẢN ỨNG HẠT NHÂN

4.2.1. Một số khái niệm về phản ứng hạt nhân

a) Phản ứng hạt nhân

Phản ứng hạt nhân là quá trình tương tác của một hạt nhân với một hạt cơ bản hoặc một hạt nhân khác dẫn đến sự hình thành một hạt nhân mới. Phản ứng hạt nhân được biểu diễn bằng phương trình tổng quát sau đây:

$$a + X \longrightarrow Y + b$$

trong đó: a: Hạt tới (đạn hạt nhân);

X: nhân bia;

Y: nhân sản phẩm (nhân giật lùi hay nhân chuyển giao);

b: hạt bay ra.

Phản ứng hạt nhân viết gọn có dạng X(a, b)Y. Nếu chỉ quan tâm đến loại phản ứng tức là chỉ quan tâm đến hạt tới và hạt cơ bản phát ra trong phản ứng thì viết (a, b) ví dụ như phản ứng (n, α).

Tương tự như các phản ứng hóa học, phản ứng hạt nhân cũng kèm theo hiệu ứng năng lượng. Vì vậy, phản ứng hạt nhân đầy đủ phải được viết:

$$a + X \longrightarrow Y + b + Q$$

$$Q = [m_a + m_X) - (m_b + m_Y)] C^2$$

với: m_a, m_X, m_Y, m_b là khối lượng của hạt tới, nhân bia, nhân sản phẩm và hạt bay ra; C là vận tốc ánh sáng.

Trên thực tế nhân bia thường đứng yên. Vì vậy, để phản ứng thu nhiệt xảy ra thì năng lượng của hạt tới phải bằng hoặc lớn hơn một giá trị ngưỡng:

$$E_{ngưỡng} = |Q| \cdot \frac{m_a + m_X}{m_X}$$

b) Tiết diện của phản ứng hạt nhân

Tiết diện của phản ứng hạt nhân là đại lượng đặc trưng cho xác suất xảy ra phản ứng hạt nhân. Đại lượng này phụ thuộc vào đặc trưng biến đổi hạt nhân và năng lượng của hạt tới.

Tiết diện của phản ứng hạt nhân được kí hiệu bằng chữ σ và có đơn vị đo là đơn vị diện tích, thường được tính bằng cm^2. Vì σ thường rất nhỏ nên để thuận tiện người ta thường sử dụng đơn vị là Barn. 1 Barn = 10^{-24} cm^2.

Để điều chế đồng vị phóng xạ một cách hiệu quả, chúng ta phải chọn những phản ứng và những điều kiện đảm bảo giá trị cao của tiết diện phản ứng.

Số phản ứng xảy ra trong một đơn vị thời gian được tính bằng biểu thức:

$$P = I_o - I = I_o (1 - e^{-n.\sigma.x}) \qquad (4.1)$$

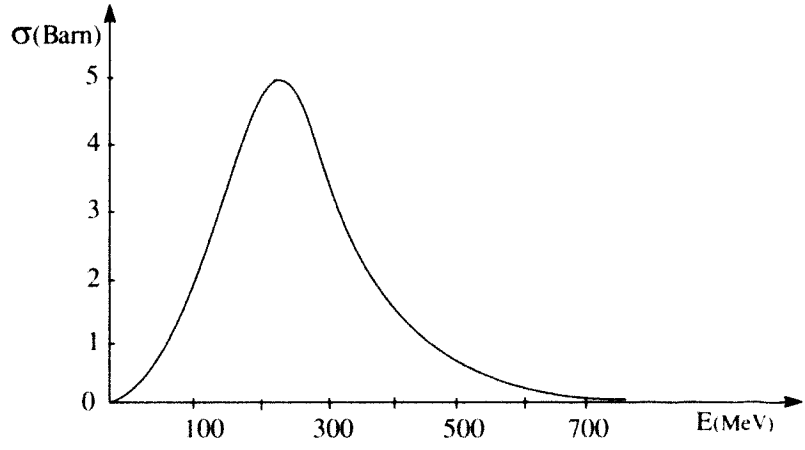
trong đó: I_o, I : thông lượng dòng hạt tới trước và sau khi đi qua bia (đơn vị đo là số hạt/cm^2.s);

n : mật độ nhân bia (đơn vị đo là số nhân/cm^3);

σ : tiết diện của phản ứng (tính bằng cm^2);

x : chiều dày của lớp nhân bia (tính bằng cm).

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của σ vào năng lượng của hạt tới ta được một đồ thị gọi là đường cong kích hoạt. Đa số các phản ứng được đặc trưng bằng một tiết diện phản ứng đặc biệt cao ở một giá trị năng lượng nào đó của hạt tới. Ở những giá trị khác của nó thì σ nhỏ đáng kể.



Hình 4.1. Đường cong kích hoạt của phản ứng

$$^{2}_{1}D + {}^{3}_{1}T = {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 17,6\ MeV$$

c) Hạt nhân chuyển giao (hay hạt nhân giật lùi)

Hạt nhân chuyển giao là hạt nhân sản phẩm của phản ứng hạt nhân hoặc của quá trình phân rã phóng xạ. Hạt nhân chuyển giao còn được gọi là hạt nhân giật lùi. Hạt nhân chuyển giao được hình thành sẽ mang một năng lượng nào đó và chuyển dịch ngược chiều với hạt bay ra.

Chúng ta hãy xem cách tính năng lượng của hạt nhân chuyển giao trong trường hợp phân rã phóng xạ và phản ứng hạt nhân.

– Với phân rã phóng xạ:

$$X \longrightarrow Y + b$$

Theo định luật bảo toàn xung lượng ta có:

$$\vec{P}_X = \vec{P}_Y + \vec{P}_b$$

Vì ban đầu nhân bia đứng yên, nên $\vec{P}_X = m_X \cdot v_X = 0$, nên:

$$\vec{P}_Y + \vec{P}_b = 0 \longrightarrow P_Y = P_b \longrightarrow P_Y^2 = P_b^2$$

Mà $P = m \cdot v \longrightarrow P^2 = m \cdot mv^2 = 2m.E$

Áp dụng vào đây ta có:

$$2m_Y \cdot E_Y = 2m_b \cdot E_b \longrightarrow \boxed{E_Y = \frac{m_b}{m_Y} \times E_b} \quad (4.2)$$

Ví dụ:

Trong phân rã, phóng xạ radon phát hạt α có năng lượng $E_\alpha = 5{,}482$ MeV. Hãy tính năng lượng của hạt nhân giật lùi $^{218}_{84}Po$.

Giải: Áp dụng công thức trên ta có:

$$E_{218Po} = \frac{4}{218} \times 5{,}482 = 0{,}1 \text{ MeV}$$

- Với phản ứng hạt nhân:

$$E_Y = \frac{m_b}{m_Y}(E_a + Q) + \frac{m_a}{m_Y} \times E_a \quad (4.3)$$

Ở đây: Q là hiệu ứng năng lượng của phản ứng.

4.2.2. Lựa chọn thiết bị

Để điều chế đồng vị phóng xạ, người ta thường sử dụng các máy gia tốc (gia tốc thẳng hoặc gia tốc vòng) và lò phản ứng hạt nhân. Tuy nhiên chỉ có cyclotron và lò phản ứng hạt nhân mới đáp ứng được yêu cầu cung cấp dòng hạt tới có mật độ dòng cao và năng lượng đủ lớn để sản xuất các đồng vị phóng xạ có hoạt độ riêng cao.

Trong máy gia tốc cyclotron, các hạt mang điện như proton, đơtri và hạt α được dùng làm đạn hạt nhân. Nếu phản ứng hạt nhân có hạt tới là các hạt mang điện dương và hạt phát ra là nơtron thì sản phẩm nhận được là đồng vị thiếu nơtron so với đồng vị bền của nguyên tố đó. Nếu dùng máy cyclotron thì sản phẩm phóng xạ không phải là đồng vị của nguyên tố tạo thành bia. Như vậy, sau giai đoạn tách hóa học chúng ta sẽ thu được đồng vị có hoạt độ riêng cao (vì đồng vị nhân bia đã được tách loại). Ví dụ, phản ứng điều chế ^{22}Na ($T_{1/2} = 2{,}6$ năm) trong máy cyclotron:

$$^{24}_{12}Mg + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{22}_{11}Na$$

Trong lò phản ứng hạt nhân, nhân bia được chiếu xạ bằng nơtron và hạt được phát ra thường là tia γ. Do vậy nhân sản phẩm là các đồng vị giàu nơtron và là đồng vị phóng xạ của cùng hạt nhân bia.

Ví dụ: $^{1}_{0}n + {}^{23}_{11}Na \longrightarrow {}^{24}_{11}Na + \gamma$

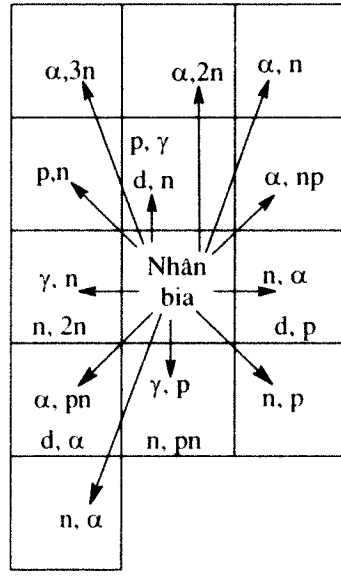
Trong nhiều trường hợp, nhân bia và nhân sản phẩm không phải là đồng vị của cùng nguyên tố như ^{32}S (n,p) ^{32}P...

Việc lựa chọn thiết bị, loại phản ứng hạt nhân phụ thuộc một số yếu tố như thời gian điều chế, quá trình tách và làm sạch, thời gian từ khi sản xuất đến khi xuất xưởng sản phẩm, thời gian vận chuyển đến nơi sử dụng, chu kỳ bán rã của đồng vị. Khi dùng lò phản ứng hạt nhân ta có thể chiếu xạ cùng một lúc nhiều mẫu.

Để điều chế đồng vị, các yếu tố như đã nêu ở trên là hết sức quan trọng. Tuy nhiên, thực tế lại phụ thuộc vào điều kiện cơ sở vật chất của phòng thí nghiệm về nguồn chiếu xạ, máy gia tốc, lò phản ứng,...

4.2.3. Lựa chọn loại phản ứng hạt nhân

Để lựa chọn phản ứng hạt nhân thích hợp ta có thể dựa vào sơ đồ sau:



Hình 4.2. Sơ đồ các loại phản ứng hạt nhân

Nếu nhân bia là ${}^{A}_{Z}X$ thì phản ứng (n, γ) và phản ứng (d, p) đều cho sản phẩm là ${}^{A+1}_{Z}X$. Việc lựa chọn phản ứng thường dựa vào loại hạt nhân bia có được, năng lượng của hạt tới, tiết diện phản ứng (có thể tra từ các bảng dữ liệu về phản ứng hạt nhân).

Đôi khi sản phẩm thu được không phải là sản phẩm trực tiếp của phản ứng hạt nhân mà là sản phẩm phân rã của sản phẩm phản ứng hạt nhân. Ví dụ, để điều chế ${}^{237}Np$, ta thực hiện phản ứng sau:

$$^{238}U(n, 2n)\ ^{237}U$$

^{237}U phân rã β^- nhanh để cho ^{237}Np:

$$^{237}U \xrightarrow[T_{1/2}=6.75\ \text{ngày}]{\beta^-} {}^{237}Np$$

4.2.4. Hiệu suất chiếu xạ

Quá trình điều chế đồng vị phóng xạ bằng chiếu xạ trong lò phản ứng hoặc trong máy gia tốc có thể được mô tả như sau:

$$X_{bia} + X_{hạt\ tới} \xrightarrow{k} X_1 \xrightarrow{\lambda_1} X_2 \xrightarrow{\lambda_2} X_3 \qquad (4.4)$$

Chúng ta quan tâm chủ yếu là sản phẩm X_1 (được sinh ra trong phản ứng với hằng số tốc độ k). Hạt nhân X_1 là đồng vị phóng xạ có thể phân rã một lần hoặc phân rã qua một chuỗi để cho sản phẩm cuối cùng là hạt nhân bền.

Gọi số hạt nhân phóng xạ của X_1 ở thời điểm t nào đó là N_1. N_1 có giá trị khác với tổng số hạt nhân sản phẩm được hình thành và khác với số phân rã phóng xạ xảy ra trong thời gian dt. Điều này cho ta phương trình:

$$dN_1 = k \cdot dt - \lambda_1 \cdot N_1 \cdot dt \qquad (4.5)$$

giải phương trình này bằng tích phân 2 vế của phương trình và với điều kiện ban đầu $N_1 = 0$ và sau thời gian chiếu xạ t là N_1.

Ta được:

$$N_1 = \frac{k}{\lambda_1} \times (1 - e^{-\lambda_1 t}) \qquad (4.6)$$

N_1 tăng theo hàm mũ của thời gian và đạt giá trị cực đại khi $\lambda_1.t >> 1$ tức $t >> T_{1/2}$. Lúc đó, $e^{-\lambda_1.t} \approx 0$.

$$N_1(max) = \frac{k}{\lambda_1} = \frac{k \,.\, T_{1/2}}{0,693} \qquad (4.7)$$

Tuy nhiên, khi $t << T_{1/2}$ thì triển khai hàm mũ $e^{-\lambda_1.t} \approx 1 - \lambda_1.t$

$$N_1 = k \,.\, t \text{ (khi } t << T_{1/2}) \qquad (4.8)$$

Nếu đặt $a = \frac{1}{T_{1/2}}$, thì:

$$N_1 = N_{1,\,max}\,(1 - 2^{-a}) \qquad (4.9)$$

Phương trình này chỉ ra rằng nếu thời gian chiếu xạ bằng chu kì bán rã ($a = 1 = \frac{1}{T_{1/2}}$) thì sẽ thu được 50% sản phẩm so với lượng sản phẩm lớn nhất có thể điều chế được.

Nếu a = 2, tức thời gian chiếu xạ gấp hai lần thời gian bán rã của sản phẩm thì hiệu suất sẽ là 75%...

Khi ngừng phản ứng hạt nhân (kết thúc chiếu xạ) thì các hạt nhân sản phẩm tiếp tục phân rã. Gọi thời gian phân rã sau khi kết thúc chiếu xạ (thời gian để nguội) là t_C. Số hạt nhân phóng xạ N_1 được tính bằng phương trình:

$$N_1 = \frac{k}{\lambda_1} \times (1 - e^{-0,693.(t/T_{1/2})})\, e^{-0,693.(t_C/T_{1/2})} \qquad (4.10)$$

Hình 4.3 dưới đây là đồ thị biểu diễn sự thay đổi số hạt nhân ^{24}Na ($T_{1/2}$ = 15 giờ) và ^{132}Sb ($T_{1/2}$ = 2,7 ngày) trong và sau thời gian chiếu xạ.

Khi chiếu nhân bia bằng dòng nơtron thì:

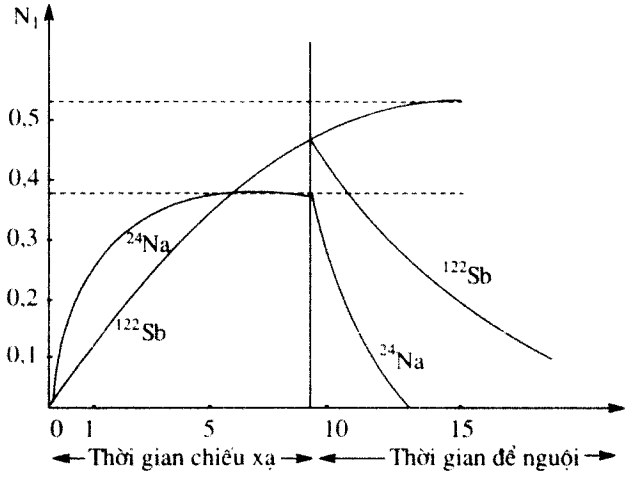
$$k = \phi \,.\, \sigma \,.\, N_1 \qquad (4.11)$$

k : tốc độ phản ứng;

ϕ : thông lượng dòng nơtron: số nơtron/cm^2.s;

σ : tiết diện phản ứng (tính bằng cm^2);

N_1 : số các nhân bia có tiết diện phản ứng là σ.



Hình 4.3. Sự thay đổi số hạt nhân ^{24}Na và ^{122}Sb trong và sau thời gian chiếu xạ [3]

Trong trường hợp thực hiện sự phân hạch hạt nhân thì $\phi.\sigma.N_1$ là tốc độ phân hạch.

Nếu thực hiện phản ứng bằng chùm hạt mang điện Z có dòng 1A, thì tốc độ phản ứng:

$$k = 6{,}24.10^{18} \times 1.\sigma.N_V.x.Z^{-1} \qquad (4.12)$$

ở đây: $N_V x$ là số hạt nhân bia có trong một đơn vị diện tích.

Thông thường thì đo tốc độ phân rã phóng xạ chứ không phải là số nguyên tử N_1.

Đặt $$A = \frac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda.N,$$

thì $$A_1 = k(1 - e^{-0{,}693.(t/T_{1/2})})\, e^{-0{,}693.t_{\text{để nguội}}/T_{1/2}} \qquad (4.13)$$

t : thời gian chiếu xạ; A_1: tốc độ phân rã phóng xạ.

Phương trình (4.13) mô tả các mối quan hệ cơ bản của sản phẩm phóng xạ được hình thành với các yếu tố khác.

Trong lò phản ứng, k được tính theo hệ thức (4.11). Trong máy gia tốc thẳng thì L được tính theo hệ thức (4.12).

Ví dụ áp dụng: điều chế natri phóng xạ bằng chiếu xạ trong lò phản ứng và trong máy cyclotron.

Trong lò phản ứng: Chiếu xạ Na_2CO_3 (M = 106) để điều chế ^{24}Na. Đồng vị ^{24}Na là đồng vị phát β^- và γ, có thời gian bán huỷ $T_{1/2}$ = 14,66 giờ. Tiết diện phản ứng của ^{23}Na (100% natri tự nhiên) là 0,53 Barn đối với nơtron nhiệt. Với 5 gam mẫu, thời gian chiếu xạ 60 giờ với dòng nơtron nhiệt là 10^{12} n/cm^2.s thì hoạt độ ở thời điểm cuối của quá trình chiếu xạ là:

$$A = 10^{12}\times 0,53.10^{-24}\times 2\times 5\times 6,02.10^{23}\frac{(1-e^{-0,693.(60/15)})}{106} = 2,8.10^{10}\ Bq$$

Đồng vị ^{24}Na có thể được điều chế bằng phương pháp chiếu xạ magie trong máy gia tốc để thực hiện phản ứng ^{26}Mg (d,α) ^{24}Na. Với ion D^+ có năng lượng 22 MeV, tiết diện phản ứng là 25 mBarn. Lớp bia dày 0,1 mm (M = 24,3; ρ = 1,74 g/cm^3) có diện tích lớn hơn chùm hạt tới, chiếu xạ trong 2 giờ ở cường độ 100 pA, magie tự nhiên có chứa 11% ^{26}Mg, thì hoạt độ ở thời điểm kết thúc sự chiếu xạ là:

$$A = 6,24.10^{18}\times 100.10^{-6}\times 25.10^{-27}\left[0,11\left(\frac{1,74}{24,3}\right)\times 6,023.10^{23}\times 0,01\right]$$

$$\times\left(1-e^{-0,693\frac{2}{15}}\right) = 6,53.10^{7}\ Bq.$$

4.2.5. Phản ứng bậc hai

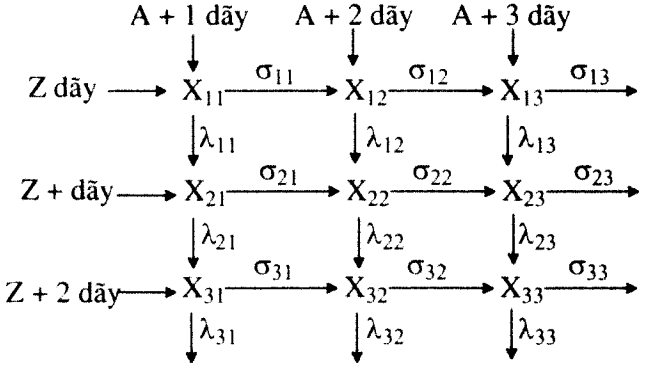
Trong trường hợp phản ứng hạt nhân có tiết diện lớn, thời gian chiếu xạ dài và đồng vị phóng xạ được sinh ra có chu kì bán rã ngắn thì đồng vị phóng xạ được sinh ra có thể tham gia phản ứng tiếp theo (phản ứng bậc hai, cũng có thể gọi là phản ứng thứ cấp).

Nếu sản phẩm của phản ứng bậc một là đồng vị phóng xạ thì hàm lượng của nó ở bất kỳ thời điểm nào đều phụ thuộc vào hằng số phân rã của nó, tiết diện của phản ứng bậc hai và tiết diện phản ứng của các sản phẩm riêng của nó. Ta có thể mô tả quá trình này bằng sơ đồ dưới đây (hình 4.4).

Để đơn giản, chúng ta giả thiết rằng quá trình chuyển dịch hạt nhân chỉ xảy ra do sự bắt nơtron đơn (bắt một lần) và chỉ có phân rã β^-. Tuy

nhiên ở những điều kiện thích hợp thì hình 4.4 có thể được ứng dụng đối với tất cả các chuyển dịch hạt nhân và phân rã hạt nhân.

Đối với trường hợp phản ứng (n, γ) β^- thì dòng nằm ngang ở phía trên biểu diễn sự tạo thành tiếp theo đồng vị lớn hơn của nguyên tử bia (dãy Z không thay đổi). Những dòng thẳng đứng chỉ các chuỗi phân rã của mỗi một đồng vị (dãy có Z không đổi). Dòng đầu tiên của hai dòng này được biểu diễn bằng mũi tên đậm hơn. Những chuỗi bao gồm cả quá trình phản ứng hạt nhân và phân rã hạt nhân đóng một vài trò quan trọng về mặt lý thuyết trong nghiên cứu sự hình thành các nguyên tố ở vũ trụ cũng như nghiên cứu về phản ứng nhiệt hạch trên các vì sao và tổng hợp các nguyên tố siêu urani.



Hình 4.4. Sự hình thành những đồng vị có số khối lớn hơn nhân bia (với dãy có Z là hằng số) và sự phân rã của chúng (trong dãy có A không đổi) khi bắt nơtron nhiều lần

Với mỗi hạt nhân trong hình 4.4, chúng ta có thể biểu diễn sự thay đổi nồng độ của nó theo thời gian như là một hàm của sự chiếu xạ và phân rã. Ví dụ đối với:

$$X_{11}: \frac{dN_{11}}{dt} = -(\phi\sigma_{11} + \lambda_{11})\, N_{11} = \lambda_{11}.N_{11} \qquad (4.14a)$$

$$X_{21}: \frac{dN_{21}}{dt} = \lambda_{11}.N_{11} - (\phi\sigma_{21} + \lambda_{21})\, N_{21} = \lambda_{11}^{*} N_{11} - \lambda_{21}.\, N_{21} \qquad (4.14b)$$

$$X_{31}: \frac{dN_{31}}{dt} = \lambda_{21}.N_{21} - (\phi\sigma_{31} + \lambda_{31})\, N_{31} = \lambda_{21}^{*} N_{21} - \lambda_{31}.N_{31} \qquad (4.14c)$$

. . . . . .

$$X_{12}: \frac{dN_{12}}{dt} = \phi.\sigma_{11}.N_{11} - (\phi\sigma_{12} + \lambda_{12})\, N_{12} = \lambda^*_{11} N_{11} - \lambda_{12}.N_{12} \qquad (4.14d)$$

$$X_{13}: \frac{dN_{13}}{dt} = \phi.\sigma_{12}.N_{12} - (\phi\sigma_{13} + \lambda_{13})\, N_{13} = \lambda^*_{12} N_{12} - \lambda_{13}.N_{13} \qquad (4.14e)$$

. . . . . .

$$X_{22}: \frac{dN_{22}}{dt} = \lambda_{12}.N_{12} + \phi\sigma_{21}.N_{21} - (\phi\sigma_{22} + \lambda_{22})N_{22} \qquad (4.14f)$$

Hãy xem xét ba trường hợp sau:

Trường hợp phân rã phóng xạ liên tiếp

Điều này xảy ra sau khi đồng vị phóng xạ (đồng vị mẹ) được hình thành (thành viên X_{11}). Chúng ta chỉ quan tâm đến chuỗi đứng bên trái và giả sử σ_{11}, $\sigma_{2,1}$... bằng 0. Trong chuỗi (A + 1) này, chỉ số thứ hai là không đổi và có thể bỏ qua nó.

Trường hợp này phù hợp với dãy phân rã tự nhiên và chuỗi phân rã của sản phẩm phân hạch hạt nhân. Mỗi thành viên trong dãy có thể được mô tả bằng biểu thức:

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1} . N_{i-1} - \lambda_i . N_i \ (i > 1) \qquad (4.15)$$

Chúng ta đã giải phương trình này đối với sự hình thành nhân X_1 (đồng vị mẹ) và sự biến đổi theo thời gian của nhân X_2 (đồng vị con). Đối với dãy phân rã phóng xạ liên tiếp, người ta thường sử dụng phương trình Bateman (1910) để tính số hạt nhân của một đồng vị nào đó trong dãy.

$$N_n(t) = \lambda_1 . \lambda_2 \ldots \lambda_{n-1} . N_1^o \sum_1^n C_i . e^{-\lambda_i . t} \qquad (4.16a)$$

Ở đây $N_n(t)$ là số nguyên tử của nguyên tố thứ n trong dãy sau thời gian t. N_1^o là số nguyên tử của X_1 ở thời điểm t = 0, t là thời gian phân rã.

$$C_i = \prod_{j=1}^{j=n} (\lambda_j - \lambda_i)^{-1} \quad \text{đối với } j \neq i \qquad (4.16b)$$

Khi i = 1 sẽ thu được phương trình biểu diễn sự phân rã phóng xạ đơn giản.

Với giả sử $N_1^o = 0$, khi i > 1.

Trong trường hợp dãy bắt đầu với $N_i > 0$ thì một loạt phương trình Bateman mới sẽ được bổ sung. Ví dụ với i = 3 và $N_2^o = N_3^o = 0$ ở thời điểm t = 0, chúng ta có:

$$N_3(t) = \lambda_1.\lambda_2.N_1^o(C_1.e^{-\lambda_1.t} + C_2.e^{-\lambda_2.t} + C_3.e^{-\lambda_3.t}) \quad (4.17)$$

Trong đó:

$$C_1 = (\lambda_2 - \lambda_1)^{-1} \times (\lambda_3 - \lambda_1)^{-1}$$

$$C_2 = (\lambda_1 - \lambda_2)^{-1} \times (\lambda_3 - \lambda_2)^{-1}$$

$$C_3 = (\lambda_1 - \lambda_3)^{-1} \times (\lambda_2 - \lambda_3)^{-1}$$

Trường hợp bắt nơtron liên tiếp

Đây là trường hợp dòng ngang phía trên của hình 4.4 (dãy có Z không đổi). Vì chỉ số đầu là hằng số trong dãy này nên chúng ta sẽ bỏ qua nó. Giả sử $\lambda_{11}, \lambda_{12}, \ldots = 0$, với mỗi thành viên trong dãy chúng ta có:

$$\frac{dN_i}{dt} = \phi\lambda_{i-1} . N_{i-1} - \phi\,\sigma_i.N_i \quad (4.18)$$

Thay $\lambda_i = \phi\sigma_i$ sẽ được phương trình (4.15). Trong trường hợp này, sử dụng phương trình Bateman sẽ tính được số hạt nhân phóng xạ được hình thành trong dãy. Cần chú ý rằng t ở đây là thời gian chiếu xạ.

Trường hợp gồm cả phản ứng hạt nhân và phân rã phóng xạ

Trong trường hợp này, chúng ta sử dụng phương trình Bateman được hiệu chỉnh bởi Rubinson.

Đặt $$\Lambda = \phi\sigma + \lambda \quad (4.19)$$

và $$\Lambda^* = \phi\sigma^* + \lambda^* \quad (4.20)$$

Λ_i : hằng số biến mất của hạt nhân i;

Λ_i^* : hằng số tạo thành riêng;

σ^*, λ^* : tiết diện của phản ứng riêng và hằng số phân rã của hạt nhân i + 1.

σ, σ^*, λ và λ^* có thể bằng không trong một số trường hợp. Ý nghĩa chính xác của Λ và Λ^* sẽ được làm rõ qua ví dụ dưới đây. Sử dụng biểu thức rút gọn ở trên với sự hình thành hạt nhân X_{i1} của dãy (A + 1), bỏ qua chỉ số thứ hai (bằng 1 ở hàng thẳng đứng bên trái hình 4.4), sẽ được phương trình:

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1}.N_{i-1} - \Lambda_i.N_i = \Lambda^*_{i=1}.N_{i-1} - \Lambda_i N_i \qquad (4.21)$$

Tương tự đó với X_{1i} ta có:

$$\frac{dN_i}{dt} = \phi\sigma_{i-1} . N_{i-1} - \Lambda_i . N_i = \Lambda^*_i . N_{i-1} - \Lambda_i N_i \qquad (4.22)$$

Ở đây chỉ số đầu là 1 được bỏ qua cho đơn giản.

Trong phương trình (4.21) thì $\sigma^* = 0$ và trong phương trình (4.22) thì $\lambda^* = 0$. Với điều kiện này phương trình Bateman sẽ trở thành:

$$N_n(t) = \Lambda_1.\Lambda^*_2 \ \ldots \ \Lambda^*_{n-1} \ . \ N^o_1 \sum_1^n C_i \ . \ e^{-\lambda_i.t} \qquad (4.23a)$$

$$C_i = \prod_{j=1}^{j=n} (\Lambda_j - \Lambda_i)^{-1} \quad (J \neq i) \qquad (4.23b)$$

với t là thời gian chiếu xạ.

Ví dụ: Nếu 1 mg Tb_2O_3 (M = 366) được chiếu xạ bằng dòng nơtron nhiệt với thông lượng 10^{14} n/cm^2.s trong 30 ngày thì quá trình sau đây sẽ xảy ra :

$$^{159}Tb \xrightarrow[\sigma_{169}\ 25{,}5\ Barn]{(n,\gamma)} {}^{160}Tb \xrightarrow[\sigma_{160}\ 525\ Barn]{(n,\gamma)} {}^{161}Tb$$

$$^{160}Tb \xrightarrow{\lambda_{160}\ T_{1/2} = 72{,}1\ ngày} {}^{160}Dy\ (bền)$$

$$^{161}Tb \xrightarrow{\lambda_{161}\ T_{1/2} = 6{,}9\ ngày} {}^{161}Dy\ (bền)$$

Áp dụng biểu thức gần đúng cho ^{161}Tb, ta được:

$$N_{161} = \Lambda_{159}.\Lambda^*_{160}.N^o_{159}\left[\frac{e^{-\Lambda_{159}.t}}{(\Lambda_{160}-\Lambda_{159})(\Lambda_{161}-\Lambda_{159})}\right] + \left[\frac{e^{-\Lambda_{60}.t}}{(\Lambda_{159}-\Lambda_{160})(\Lambda_{161}-\Lambda_{160})}\right] + \left[\frac{e^{-\Lambda_{161}.t}}{(\Lambda_{159}-\Lambda_{161})(\Lambda_{160}-\Lambda_{161})}\right] \quad (4.24)$$

$(\Lambda_1 =) : \Lambda_{159} = \phi\sigma_{159} = 10^{14} \times 25{,}5.10^{-24} = 2{,}55.10^{-9}/s$

$(\Lambda_2 =) : \Lambda_{160} = \phi\sigma_{160} = 10^{14} \times 25{,}5.10^{-24} + 0{,}693(72{,}1 \times 24 \times 3600)$

$= 1{,}64.10^{-7}/s$

$(\Lambda_3 =) : \Lambda_{161} = 0{,}6{,}93\ (6{,}9 \times 24 \times 3600) = 1{,}162.10^{-6}/s$

$(\Lambda^*_3 =): \Lambda^*_{160} = \phi\sigma_{160} = 10^{14} \times 525.10^{-24} = 5{,}25.10^{-8}/s.$

$(N^0_1 =) : N^*_{159} = (2/366) \times 6{,}023.10^{23} \times 10^{-3} = 3{,}29.10^{18}$ nguyên tử

$(t =) : t = t_{\text{chiếu xạ}} = 30 \times 24 \times 3600 = 2{,}59 \times 10^6$ s.

Cần chú ý rằng Λ^*_{160} là tốc độ hình thành ^{160}Tb và Λ^*_{160} là tốc độ hình thành ^{161}Tb còn Λ_{159}, Λ_{160}, Λ_{161} là tốc độ mất đi của ^{159}Tb, ^{160}Tb và ^{161}Tb. Hiệu suất thực nghiệm đối với ^{161}Tb là :

$$N_{161} = 5{,}68.10^{14} \text{ nguyên tử.}$$

Số phân rã phóng xạ là :

$$A_{161} = \lambda_{161} \times N\ 161 = 1{,}162.10^{-6} \times 5{,}68.10^{14}$$

$$= 6{,}60 \times 10^8 \text{ Bq hay } 4 \times 10^{10} \text{ phân rã/phút.}$$

4.2.6. Bia hạt nhân

Khi thực hiện phản ứng hạt nhân cần phải quan tâm đến tính chất của bia hạt nhân. Đôi khi việc chuẩn bị bia lại mất nhiều thời gian so với tổng thời gian thực hiện các công việc còn lại. Việc chuẩn bị bia tùy thuộc vào mục đích điều chế đồng vị như điều chế để tổng hợp chất đánh dấu hay dùng trong y học, yêu cầu về độ tinh khiết cả về hóa học lẫn phóng xạ, hoạt độ phóng xạ riêng của đồng vị cần điều chế...

a) Đặc tính vật lý của bia

Nếu bia có độ dày nhỏ thì mật độ dòng và năng lượng của hạt tới gần như không thay đổi trong thời gian đi qua bia và việc tính toán tốc độ hình thành sản phẩm có thể áp dụng phương trình:

$$A_1 = k\,(1 - e^{-0,693.t_{chiếu}/T_{1/2}})\,.\,e^{-0,693.t_{để\ nguội}/T_{1/2}} \qquad (4.25)$$

với $k = \varphi.\sigma.N_i$ (N_i: số hạt nhân bia).

Khi bia có độ dày lớn thì năng lượng của hạt tới sẽ thay đổi trong thời gian đi qua chiều dày của bia. Khi đó, việc tính toán sự thay đổi năng lượng của hạt tới và sự thay đổi tiết diện của phản ứng theo năng lượng là hết sức phức tạp.

Độ dày của bia phụ thuộc vào yêu cầu thực tế. Bia được coi là mỏng khi trọng lượng bề mặt nhỏ hơn vài mg/cm^2 hoặc có độ dày nhỏ hơn vài μm.

Trọng lượng bề mặt là $x.\rho$ với x là độ dày của bia và ρ là mật độ. Những bia mỏng thường được dùng trong máy gia tốc và được làm bằng chất rắn (kim loại hoặc hợp chất).

Khi chiếu xạ trong lò phản ứng, người ta thường sử dụng bia có độ dày lớn hơn để có được hiệu suất cao hơn.

Vật liệu làm bia có thể là chất rắn, chất lỏng hoặc chất khí. Khi chiếu xạ trong lò phản ứng, bia thường được đặt trong khay chứa làm bằng polypropylen hoặc bằng vật liệu có tiết diện bắt nơtron thấp. Vật liệu giữ bia có thể được làm bằng nhôm hoặc magie. Trong trường hợp này, có thể tạo thành một số đồng vị phát γ. Song tiết diện của phản ứng hình thành các sản phẩm ^{28}Al, ^{27}Mg là khá nhỏ. Mặt khác, các đồng vị này lại phân rã nhanh ($t_{1/2}$ = 2,24 phút và 9,46 phút tương ứng). Yêu cầu đầu tiên đối với vật liệu đựng mẫu là phải có kết cấu kín và năng lượng khuếch tán nhiệt ở tốc độ phù hợp để tránh hiện tượng làm nóng chảy.

Một yếu tố khác ảnh hưởng đến hiệu suất chiếu xạ là mức độ dừng cháy của bia khi được chiếu xạ. Nếu số nhân bia ở thời điểm trước khi chiếu xạ là N_o và ở thời điểm sau chiếu xạ là N thì mức độ dừng cháy được đánh giá qua biểu thức:

$$N = N^0 (1 - \sigma.\varphi.t) \quad (4.26)$$

trong đó: σ : tiết diện phản ứng của toàn bộ quá trình ;

t : thời gian chiếu xạ.

Mức độ dừng cháy có thể được bỏ qua khi $\sigma.\varphi.t << 1$

b) Đặc tính hóa học

Có hai cách để điều chế các đồng vị sạch không bị nhiễm bẩn bởi bất kỳ các đồng vị phóng xạ nào. Cách thứ nhất là phải có bia thật tinh khiết và chỉ xảy ra duy nhất một loại phản ứng. Cách thứ hai là làm sạch sản phẩm sau chiếu xạ.

Ví dụ chiếu xạ 10 g Zn trong 1 tuần với dòng nơtron 10^{13} n/cm^2.s sẽ cho ^{65}Zn ($t_{1/2}$ = 244 ngày) với hoạt độ 7,1.10^9 Bq. Nếu bia Zn bị nhiễm bẩn 0,1% Cu thì sản phẩm sẽ có ^{64}Cu ($t_{1/2}$ = 12,7 giờ) được hình thành với hoạt độ 3.10^9 Bq.

Ngay cả khi dùng bia tinh khiết cũng có thể sinh ra nhiều sản phẩm nếu xuất hiện nhiều phản ứng khác nhau. Ví dụ, khi chiếu xạ Mg bằng dơtơri sẽ có các phản ứng sau đây xảy ra:

^{24}Mg (79%) (d, α) ^{22}Na ($t_{1/2}$ = 2,6 năm)

^{25}Mg (10%) (d, n) ^{26}Al ($t_{1/2}$ = 7,2.10^5 năm)

^{26}Mg (11%) (d, α) ^{24}Na ($t_{1/2}$ = 14,66 giờ)

Trong thời gian ngắn sau khi chiếu xạ thì hoạt độ của ^{24}Na chiếm ưu thế. Sau thời gian dài làm nguội, ^{22}Na thường bị nhiễm bẩn bởi ^{26}Al. Với những trường hợp như thế này thì việc làm sạch hóa học sau chiếu xạ là cần thiết để thu được sản phẩm sạch.

Vật liệu bia đáp ứng được yêu cầu tinh khiết trong chiếu xạ là hầu như không có hoặc rất đắt. Trong một số trường hợp, hàm lượng của đồng vị làm bia trong hỗn hợp tự nhiên của nguyên tố lại vô cùng nhỏ. Ví dụ ^{45}Ca là đồng vị thích hợp nhất về giá trị sử dụng ($t_{1/2}$ = 164 ngày). Đồng vị ^{45}Ca được điều chế thông qua phản ứng ^{44}Ca(n, γ) ^{45}Ca. Tuy nhiên, hàm lượng ^{44}Ca chỉ chiếm 2,1% trong canxi tự nhiên. Khi chiếu xạ canxi tự nhiên có thể thu được sản phẩm có hoạt độ riêng vào

khoảng 0,3 TBq/gam. Việc làm giàu đồng vị để thu được ^{44}Ca sạch trước khi chiếu xạ có thể điều chế được sản phẩm ^{45}Ca có hoạt độ riêng ≤ 20 TBq/gam.

Khi bia là hợp chất hóa học thì độ bền của nó đối với sự chiếu xạ có vai trò khá quan trọng. Nói chung, các hợp chất hữu cơ đều không bền khi được chiếu xạ bằng nơtron hoặc bằng các hạt mang điện. Các hợp chất vô cơ đơn giản như NaCl thì bền, nhưng với Na_2CO_3 thì có thể bị phân hủy phóng xạ thành Na_2O và CO_2.

c) Xử lý hóa phóng xạ bia sau chiếu xạ

Trong một số trường hợp cần phải thực hiện quá trình tách thành phần của bia ra khỏi sản phẩm. Quá trình này đòi hỏi thời gian dài. Các phương pháp hóa học thường được dùng để tách hóa phóng xạ là: kết tủa, trao đổi ion, chiết dung môi, điện phân, chưng cất,... Mục đích chính là loại bỏ tạp chất phóng xạ và tránh sự pha loãng đồng vị phóng xạ điều chế được bởi đồng vị bền. Các đồng vị phóng xạ được dùng trong y học và sinh học còn cần được vô trùng trước khi sử dụng.

d) Đánh dấu phóng xạ

Hợp chất đánh dấu phóng xạ là hợp chất có chứa ít nhất một loại đồng vị phóng xạ. Việc điều chế hợp chất đánh dấu thường bao gồm quá trình tổng hợp hóa học với các đồng vị phóng xạ có trong chất đầu hoặc có trong hợp chất đơn giản.

Gần như việc tổng hợp các hợp chất hữu cơ hoặc các hợp chất hóa sinh đều được thực hiện theo phương pháp thông thường nhưng có sự điều chỉnh đôi chút. Ví dụ, $^{14}CO_2$ thu được bằng phản ứng giữa axit với $Ba^{14}CO_3$. Dưới đây là một vài ví dụ về tổng hợp các hợp chất đánh dấu:

Tổng hợp axit axetic 2-^{14}C:

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{HCl} {}^{14}CO_2 \xrightarrow[\text{xúc tác}]{H_2} {}^{14}CH_3OH \xrightarrow{PI_3} {}^{14}CH_3I$$

$$\xrightarrow{KCN} {}^{14}CH_3CN \xrightarrow{H_2O} {}^{14}CH_3CO_2H$$

Tổng hợp axit axetic 1-^{14}C:

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{HCl} {}^{14}CO_2 \xrightarrow{CH_3MgBr} CH_3{}^{14}CO_2H$$

Tổng hợp axit axetic 1,2-^{14}C:

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow[t^o]{Mg} Ba^{14}C_2 \xrightarrow{H_2O} {}^{14}C_2H_2 \xrightarrow[\text{xúc tác}]{H_2O}$$

$$\longrightarrow {}^{14}CH_3{}^{14}CHO \xrightarrow{\text{oxi hóa}} {}^{14}CH_3{}^{14}CO_2H.$$

$$K^{14}CN \xrightarrow{{}^{14}CH_3I} {}^{14}CH_3{}^{14}CN \xrightarrow{H_2O} {}^{14}CH_3{}^{14}CO_2H$$

Những ví dụ trên cho thấy đồng vị phóng xạ được gắn vào chỉ một vị trí xác định trong hợp chất. Tuy nhiên, có trường hợp đồng vị phóng xạ được gắn vào tất cả các vị trí mà nguyên tố đó có mặt trong hợp chất (như các hợp chất được đánh dấu bằng đồng vị triti). Với toluen khi đánh dấu bằng ^3H, có thể thu được hợp chất có 9% được đánh dấu ở nhóm CH_3, 54% ở vị trí *ortho*, 24% ở vị trí *meta* và 13% ở vị trí *para*.

Với những hợp chất hữu cơ phức tạp có thể phải sử dụng phương pháp tổng hợp sinh học để đánh dấu. Ví dụ như penixilin được đánh dấu bằng ^{35}S. Nếu penixilin được hình thành trong một chất nền gồm hợp chất đơn giản có chứa ^{35}S thì đồng vị ^{35}S sẽ được gắn vào khuôn penixilin. Trong quá trình này, những hợp chất khác chứa ^{35}S có thể cùng được hình thành. Do vậy, penixilin có gắn ^{35}S cần phải được làm sạch bằng phương pháp chiết dung môi hoặc sắc kí giấy.

e) Độ sạch về mặt hóa phóng xạ

Điều quan trọng khi sử dụng các đồng vị phóng xạ là độ sạch về mặt hóa phóng xạ của nó. Khi có mặt trong mẫu một vài đồng vị của các nguyên tố khác nhau thì kết quả nghiên cứu có thể không rõ ràng hoặc không chính xác.

Mẫu có độ sạch về mặt hóa phóng xạ là mẫu chỉ có chứa duy nhất một nguyên tố phóng xạ.

Mẫu mà hoạt độ phóng xạ chỉ do một đồng vị phóng xạ sinh ra thì được gọi là mẫu có độ sạch về đồng vị phóng xạ.

Độ sạch về đồng vị phóng xạ có thể được xác định bằng việc đo chu kỳ bán rã. Phương pháp này phù hợp với trường hợp đồng vị có chu kỳ bán rã đủ lớn. Với đồng vị có chu kỳ bán rã lớn thì có thể xác định độ sạch đồng vị phóng xạ thông qua đặc điểm về loại và năng lượng của bức xạ hạt nhân hoặc qua quá trình xử lý hóa học. Khi một hợp chất đánh dấu phóng xạ được dùng để nghiên cứu tính chất của phân tử thì cần thiết phải xác định cả độ sạch hóa phóng xạ của hợp chất lẫn độ sạch đồng vị phóng xạ. Điều này có nghĩa là phải xác định xem hoạt độ phóng xạ chỉ xuất phát từ một nguyên tố và từ hợp chất kết hợp với nguyên tố này hay không?

Trong một số trường hợp, các sản phẩm phóng xạ sau một thời gian bảo quản sẽ không còn độ sạch hóa phóng xạ như ban đầu vì đã có một lượng đồng vị con được sinh ra. Với những hợp chất này, trước khi dùng cần phải tách đồng vị con ra khỏi hỗn hợp. Ví dụ, ^{90}Y thường có mặt trong mẫu ^{90}Sr nên nếu dùng mẫu ^{90}Sr để nghiên cứu hóa học stronti thì phải tách loại ^{90}Y khỏi mẫu.

4.2.7. Tách nguyên tử giật lùi

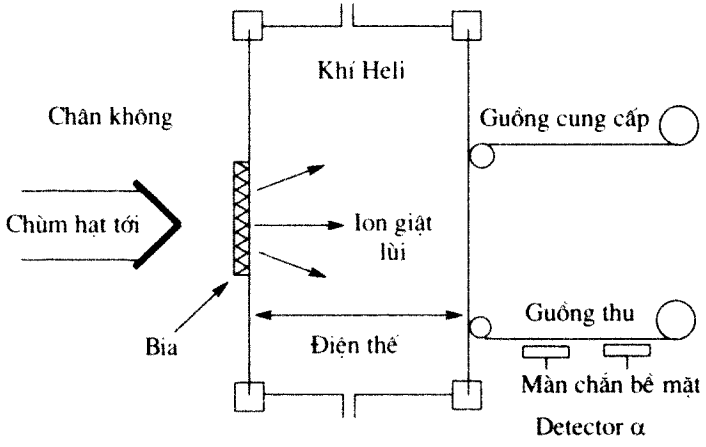
Khi hạt tới có năng lượng cao phản ứng với nguyên tử bia thì sản phẩm của phản ứng được phát ra theo hướng của hạt tới. Các sản phẩm mà động năng của nó được tính toán theo định luật bảo toàn năng lượng sẽ chuyển động chậm dần rồi dừng lại sau một số va chạm với các nguyên tử khác. Nếu bia tương đối mỏng thì sẽ có một xác suất nào đó xảy ra hiện tượng sản phẩm vượt ra khỏi bia. Trong trường hợp này, có thể thu được sản phẩm giật lùi bằng cách đặt phía sau bia một màng mỏng. Màng này được đặt cố định một chỗ hoặc có thể di động. Nó có thể là một tấm kim loại mỏng hoặc tấm chất dẻo, thậm chí là một chất khí (thổi quét nhanh qua vật liệu bia).

Kĩ thuật giật lùi đã được sử dụng trong việc phát hiện nguyên tố siêu urani là neptuni vào năm 1939. Muối urani $(NH_4)_2U_2O_7$ được trộn và rắc đều lên một tờ giấy. Xếp các tờ giấy có chứa $(NH_4)_2U_2O_7$ lên nhau rồi đem chiếu bằng dòng nơtron nhiệt. Trong thời gian phân hạch của urani, các sản phẩm phân hạch với động năng cao được phát ra và được giữ lại trên các lớp giấy. Từ số lớp giấy có các sản phẩm phân hạch xuyên qua,

có thể tính được khối lượng và năng lượng của nó. Giả sử sản phẩm A có hoạt độ β^- mạnh đã được tìm thấy ở lớp thứ nhất. Điều này chứng tỏ A có năng lượng giật lùi khá nhỏ. Bằng phương pháp thực nghiệm hóa học, người ta cho thấy rằng A không phải là một sản phẩm phân hạch mà do ^{239}U được hình thành đã phân rã thành ^{239}Np.

$$^{238}U(n, \gamma)\ ^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Np$$

Trong trường hợp này, nơtron nhiệt không mang bất kỳ động năng nào nhưng việc phát bức xạ γ làm cho ^{239}U chuyển động giật lùi khỏi mẫu urani (dù rất ít) để phân rã thành ^{239}Np. Loại phản ứng này là phổ biến trong quá trình chiếu xạ bằng nơtron và có liên quan đến sự giật lùi (n, γ).



Hình 4.5. Sơ đồ nguyên lý để thu sản phẩm phản ứng theo phương pháp giật lùi

Kĩ thuật giật lùi đã được sử dụng khá rộng rãi để tổng hợp các nguyên tố siêu urani. Ví dụ về trường hợp khám phá ra nguyên tố thứ 103 là lorenxi (Lr). Lorenxi được hình thành ở trong bia nhờ phản ứng giữa hạt tới ^{11}B với ^{252}Cf. Lorenxi chuyển động ra khỏi lớp bia mỏng nhờ dòng khí heli (nó dừng lại ở đây do va chạm với nguyên tử heli). Các hạt giật lùi trở thành cation vì nó bị mất nơtron khi va chạm với nguyên tử heli. Chuẩn bị một dải plastic có bề mặt được phủ một lớp kim loại mang điện tích âm. Hạt giật lùi chuyển động lên bề mặt của dải plastic. Tại đây sự phân rã α của Lr được đo bằng detector anpha. Từ vectơ chuyển động

của dải plastic, đo hoạt độ phóng xạ sẽ xác định được thời gian sống và năng lượng α của hạt nhân sản phẩm. So sánh số liệu này với dự đoán từ lý thuyết cho phép đánh giá được số khối của hạt nhân.

4.2.8. Phản ứng hạt nhân với nơtron

a) Một số đặc điểm về phản ứng hạt nhân với nơtron

Nơtron nhanh và nơtron chậm đều có khả năng gây ra phản ứng hạt nhân. Nơtron chậm thường được dùng để sản xuất đồng vị phóng xạ của nguyên tố bia bằng phản ứng (n, γ). Trong trường hợp này, đồng vị phóng xạ được tách khỏi bia mẹ bằng hiệu ứng giật lùi nếu đồng vị phóng xạ được hình thành ở dạng hóa học khác với nguyên tố bia. Việc tách cũng có thể thực hiện được nếu đồng vị sản phẩm và đồng vị bia ở trạng thái khác nhau. Ví dụ, đồng vị mẹ ở dạng huyền phù, còn đồng vị con ở dạng dung dịch hoặc đồng vị mẹ ở dạng phức kết tủa trên nhựa trao đổi ion còn đồng vị con ở trạng thái ion thì dễ dàng có thể tách ra nhờ việc rửa giải.

Nơtron chậm phản ứng với hạt nhân nhẹ theo phản ứng (n, p) và (n, α) để hình thành nên hạt nhân có số khối nhỏ hơn nhân bia như phản ứng $^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$. Ngoài ra, cũng có thể thực hiện phản ứng (n, γ) để điều chế đồng vị của nguyên tố có số khối lớn hơn nguyên tố bia một đơn vị.

Nơtron nhanh được sử dụng để sản xuất bất kỳ nguyên tố hóa học nào thông qua việc thực hiện phản ứng (n, p), (n, α), (n, 2n).

Tiết diệt của những phản ứng trên phụ thuộc vào năng lượng của nơtron.

Số nguyên tử của nguyên tố phóng xạ (N_o) được hình thành trên bia trong một đơn vị thời gian bằng sự thay đổi dòng hạt nơtron đi qua bia. Sự suy giảm dòng hạt nơtron trên 1 cm^2 bia được tính bằng biểu thức:

$$\frac{dF_l}{dl} = -F_l \cdot \sigma \cdot L \qquad (4.27)$$

F_l : dòng hạt đi qua lớp bia có độ dày ℓ, (số hạt/cm^2.s);

ℓ : độ đày của bia (cm);

σ : tiết diện của phản ứng hạt nhân;

L : Số nguyên tử đồng vị được sinh ra/cm^3 bia.

$$F_t = F_o \cdot e^{-\sigma.L.t} \quad (4.28)$$

$$N_o = (F_o - F_t).S.k = F_o.S.k\ (1 - e^{-\sigma.t.L}) \quad (4.29)$$

F_o : dòng hạt ban đầu (số hạt/cm^2.s);

S : diện tích bề mặt của bia (cm^2);

k : phần hạt nhân đã thực hiện phản ứng để hình thành nên đồng vị cần điều chế.

Biến đổi với điều kiện bia mỏng và σ nhỏ ta có:

$$N_o = F_o .L. \sigma . \ell . S k. \quad (4.30)$$

Việc tích lũy đồng vị phóng xạ theo thời gian được tính theo phương trình:

$$\frac{dN'}{dt} = N_o - \lambda . N'$$

N′ : số hạt nhân phóng xạ được hình thành ở thời điểm t;

λ : hằng số phân rã của đồng vị phóng xạ.

Giải phương trình này ở điều kiện t = 0, thì N′ = 0 sẽ cho:

$$A = \lambda . N' = N_o (1 - e^{-\lambda t})$$

A : Hoạt độ phóng xạ của đồng vị được hình thành.

b) Nguồn nơtron

Nguồn nơtron được cung cấp chủ yếu từ lò phản ứng hạt nhân, máy gia tốc, máy phát nơtron. Trong máy gia tốc, nơtron được sản xuất nhờ thực hiện phản ứng hạt nhân:

$$^{7}_{3}Li(d,n)\ ^{8}_{4}Be$$

hoặc $$^{9}_{4}Be(d,n)\ ^{10}_{5}B$$

Nơtron trong phòng thí nghiệm có được nhờ thực hiện phản ứng hạt nhân:

$$^{9}_{4}Be(\alpha,n)^{12}C$$

hoặc $$^{11}B(\alpha, n)\ ^{14}N$$

c) Điều chế một số đồng vị bằng phản ứng với nơtron

Những đồng vị được sử dụng nhiều như ^{14}C, ^{32}P, ^{35}S, ^{3}H thường được điều chế qua các phản ứng $^{14}N(n, p)^{14}C$, $^{32}S(n, p)^{32}P$, $^{35}Cl(n, p)^{35}S$ và $^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$. Trong các phản ứng này, sản phẩm là đồng vị của nguyên tố khác với nguyên tố bia nên phải thực hiện việc tánh các đồng vị này ra khỏi bia. Dưới đây là ví dụ về tách hóa học với một số trường hợp:

Đồng vị ^{3}H: Liti sau chiếu xạ với nơtron được đun nóng chảy trong chân không. Đồng vị ^{3}H được hấp thụ bằng urani. Urani được đưa vào để đốt nóng. Khí ^{3}H sinh ra được làm sạch khỏi sản phẩm bằng cách cho khuếch tán qua Pd kim loại. Sau đó ^{3}H được oxi hóa thành H_2O trong khí O_2 có xúc tác. Trong trường hợp chiếu xạ LiF thì bia được đốt nóng trong chân không để tách ^{3}H được sinh ra. Đồng vị ^{3}H sau đó được oxi hóa bằng CuO ở nhiệt độ cao để chuyển thành H_2O.

Đồng vị ^{7}Be: Chiếu xạ liti bằng nơtron trong lò phản ứng để thực hiện phản ứng $^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$ và sau đó là phản ứng $^{6}Li(^{3}H, 2n)^{7}Be$. Bia sau chiếu xạ được hòa tan vào nước. Đồng vị ^{7}Be được tách khỏi Li bằng kết tủa hấp phụ với $Fe(OH)_3$.

Đồng vị ^{14}C: Bia được chiếu xạ là Be_3N_2. Bia sau khi chiếu xạ bằng nơtron được hòa tan trong hỗn hợp H_2SO_4 65% và H_2O_2. Khi đó $^{14}CO_2$, ^{14}CO, $^{14}CH_4$, $H^{14}CN$ được hình thành. Oxi hóa các hợp chất trên bằng cách cho chúng đi qua CuO ở 750°C. Chất mang đối với các khí là khí N_2. Hợp chất $^{14}CO_2$ được hấp phụ bằng dung dịch NaOH và ^{14}C sẽ được nằm dưới dạng kết tủa $Ba^{14}CO_3$.

Đồng vị ^{32}P:

Đồng vị ^{32}P được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu sinh học và nông nghiệp. Nó được điều chế bằng chiếu xạ photpho đỏ với nơtron trong lò phản ứng để thực hiện phản ứng $^{31}P(n,\gamma)^{32}P$. Đồng vị ^{32}P phân rã bêta với chu kỳ bán rã 14,3 ngày. Chuyển ^{32}P về dạng $^{32}P_2O_5$ rồi hòa tan oxit này trong nước sẽ thu được $H_3{}^{32}PO_4$. Hiện nay chưa điều chế được hợp chất chứa ^{32}P ở trạng thái oxi hóa +3.

Một phương pháp điều chế ^{32}P khác là chiếu xạ ^{32}S bằng nơtron trong lò phản ứng để thực hiện phản ứng $^{32}S(n,p)^{32}P$. Lưu huỳnh nóng chảy được xử lý bằng HNO_3 trong nồi hấp áp suất. $^{32}PS_5$ hình thành ở trạng thái nóng chảy sẽ được oxi hóa thành $H_3{}^{32}PO_4$. Tách $^{32}PO_4^{3-}$ khỏi $^{35}SO_4^{2-}$, $^{76}AsO_4^{3-}$ và khỏi các sản phẩm của hiện tượng ăn mòn thiết bị. Sau đó đun sôi dung dịch với nước cường toan rồi cho qua cột trao đổi cation để loại tất cả các cation nhiễm bẩn khác. Kết tủa các ion photphat và sunfat bằng cách thêm $La(NO_3)_3$ và NH_3, ion $^{35}SO_4^{2-}$ sẽ nằm lại trong dung dịch. Hòa tan kết tủa trong HCl rồi thêm HBr vào dung dịch. Đồng vị ^{74}As được tách loại ở $AsBr_3$ dạng hơi. Loại bỏ La bằng cách cho dung dịch qua cột trao đổi cation. Phần nước sau khi chảy qua cột được làm bay hơi đến khô. Hòa tan phần chất rắn thu được trong nước.

Những loại bia khác cũng được sử dụng như hợp chất CS_2, hợp chất sunfat. CS_2 sau khi chiếu xạ được hòa tan trong HNO_3 đậm đặc. Tiến hành chưng cất dung dịch thu được. Ion $^{32}PO_4^{3-}$ sẽ còn lại trong dung dịch nitrat. Tách loại các tạp chất khỏi sản phẩm sẽ được thực hiện theo quy trình giống như trường hợp chiếu xạ lưu huỳnh nguyên tố (^{32}S).

Đồng vị ^{131}I: Chiếu xạ telu bằng dòng nơtron. Hòa tan bia sau chiếu xạ bằng dung dịch hỗn hợp (HNO_3 + H_2SO_4). Thêm NaI vào dung dịch để làm chất mang. Chưng cất iôt được sinh ra trong CCl_4. Rửa CCl_4 bằng nước. Chiết I_2 bằng dung dịch $NaHSO_3$.

Cũng có thể thực hiện phép kết tủa không cần chất mang. Trong trường hợp này, telu được hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 50% nóng và $K_2Cr_2O_7$. I_2 sau đó được chưng cất trong dung dịch NaOH.

Ngoài telu, có thể dùng bia là telu oxit TeO_2. Sau khi chiếu xạ, bia được hòa tan trong NaOH 10%. Lọc dung dịch và thêm dung dịch axit H_2SO_4 (1 : 1) vào. Khi đó kết tủa hiđroxit telu $Te(OH)_4$ được hình thành. Hòa tan kết tủa trong axit dư. Thêm dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ 1,5% vào dung dịch thu được. Iôt được chuyển về dạng iôt nguyên tố rồi sau đó được chưng cất trong dung dịch NaOH.

4.2.9. Phản ứng hạt nhân với các hạt mang điện

Các chùm hạt mang điện có thể được điều chế bằng máy gia tốc. Nhờ máy gia tốc, chúng ta có thể thực hiện được nhiều phản ứng hạt nhân khác nhau cũng như điều chế được các đồng vị phóng xạ của hầu hết các nguyên tố hóa học. Tất cả các phản ứng hạt nhân do các hạt mang điện gây ra đều là các phản ứng giới hạn (threshold). Tiết diện phản ứng phụ thuộc vào năng lượng của hạt tới. Trong xyclotron, các hạt mang điện là hạt α, p, d. Với xyclotron đặc biệt, các hạt mang điện là ion của nguyên tố nặng hơn như ^{12}C, ^{16}O, ^{20}Ne... Khi hạt mang điện tương tác, phụ thuộc vào đặc điểm và năng lượng của hạt mà có thể xảy ra các kiểu phản ứng: (α, n), (α, p), (p, n), (p, α), (d, n), (d, p), (d, α)...

Trong trường hợp bia mỏng thì sự thay đổi chùm hạt là nhỏ và hiệu suất tạo đồng vị phóng xạ được tính theo công thức:

$$N_o = F_o \,.\, L.\, \sigma.\, \ell\,.\, S.k$$

và

$$A = \lambda\ N' = N_o\,(1 - e^{-\lambda.t})$$

Sự phụ thuộc của tiết diện hiệu dụng được biểu diễn trên đường cong giới hạn. Phản ứng bắt đầu xảy ra ở vùng năng lượng cao hơn năng lượng giới hạn và hiệu suất tăng dần đến giá trị cực đại, sau đó giảm xuống do xuất hiện các phản ứng cạnh tranh cùng xảy ra. Đối với bia mỏng thì điều này không phát hiện thấy, còn năng lượng của hạt thì thay đổi đột ngột khi đi qua lớp vật chất bia. Chùm hạt cũng là hàm của chiều dày bia mà nó đi qua. Do vậy, việc tính toán sẽ dựa vào giá trị hiệu suất tạo đồng vị trong lớp bia dày được xác định từ thực tế.

Đối với trường hợp bia dày, ta có biểu thức:

$$A = F \,.\, k \,.\, B\,(1 - e^{-\lambda.t}) \qquad (4.31)$$

F : dòng hạt tương tác với bia 1s và $F = F_o.S$;

k : phần dòng hạt tương tác với nguyên tử bia;

S : diện tích bề mặt của bia.

4.3. TÁCH CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ TỪ SẢN PHẨM PHÂN HẠCH CỦA URANI

4.3.1. Sự phân hạch hạt nhân

Sự phân hạch hạt nhân là quá trình có thể tự xảy ra hoặc xảy ra do bị bắn phá bởi các hạt (như nơtron). Khi hạt nhân phân chia có kèm theo phát ra một lượng năng lượng rất lớn, khoảng 200 MeV/1 phân hạch. Sự phân hạch hạt nhân là quá trình hạt nhân quan trọng nhất mà nhân loại đã khám phá ra bởi vì nó có thể cung cấp nguồn năng lượng cho con người và cũng có thể hủy diệt nhân loại khi sử dụng vũ khí hạt nhân. Trong phân hạch hạt nhân, những vấn đề được quan tâm là sự phân bố khối lượng, điện tích và động năng của các mảnh được hình thành. Bất kỳ sự phân hạch nào cũng tạo nên nhiều mảnh có khối lượng khác. Thời gian sống của các đồng vị được hình thành có giá trị từ vài phần giây đến hàng triệu năm. Khi phân hạch urani-235 bằng nơtron nhiệt, người ta đã tìm thấy khoảng 400 đồng vị khác nhau của các nguyên tố hóa học có số thứ tự Z từ 30 (kẽm) đến 65 (terbi). Hầu hết các đồng vị này đều có tính phóng xạ.

Các đồng vị phóng xạ là sản phẩm của sự phân hạch hạt nhân ^{235}U thường chứa một lượng dư nơtron nên sẽ phát β^-. Trong đa số trường hợp, có thể tạo nên một chuỗi phóng xạ nhỏ. Ví dụ, trường hợp $^{137}_{53}I$ được hình thành thì:

$$^{137}_{52}Te \xrightarrow[3,5\ giây]{\beta} {}^{137}_{53}I \xrightarrow[30\ giây]{\beta} {}^{137}_{54}Xe \xrightarrow[3,82\ phút]{\beta} {}^{137}_{55}Cs$$

$$\xrightarrow[30\ năm]{\beta} {}^{137m}_{56}Ba \xrightarrow[2,6\ ngày]{\gamma} {}^{137}_{56}Ba\ (bền).$$

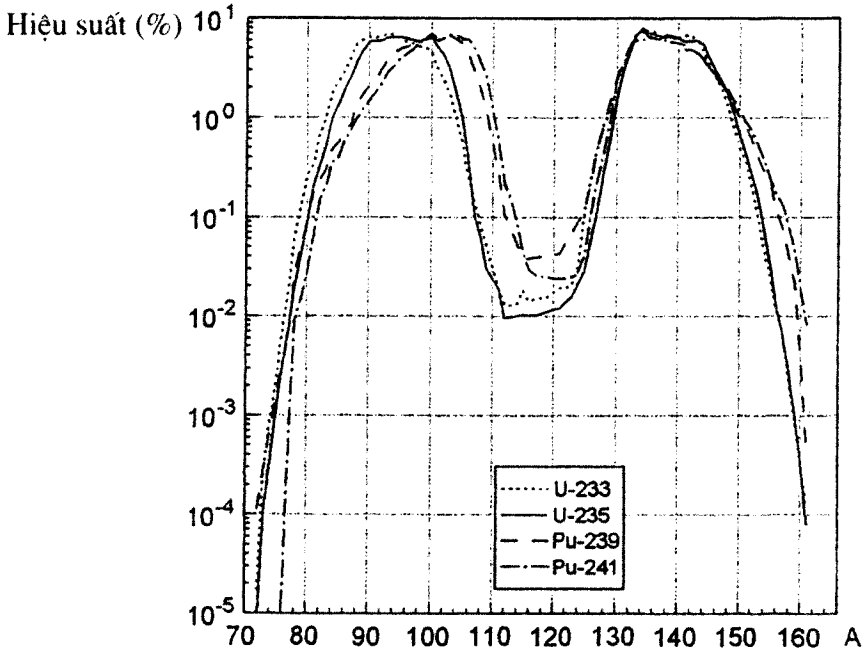
Nếu sự phân hạch là đối xứng tức là tạo thành 2 mảnh có khối lượng và điện tích giống nhau thì sự phân hạch của ^{235}U bằng nơtron nhiệt sẽ được biểu diễn bằng phương trình:

$$^{235}U + n \longrightarrow 2\,{}^{118}_{46}Pd$$

Tuy nhiên, đường cong biểu diễn hiệu suất tạo thành các mảnh phân hạch lại có 2 điểm cực đại (một điểm gần số khối 97 và một điểm gần số

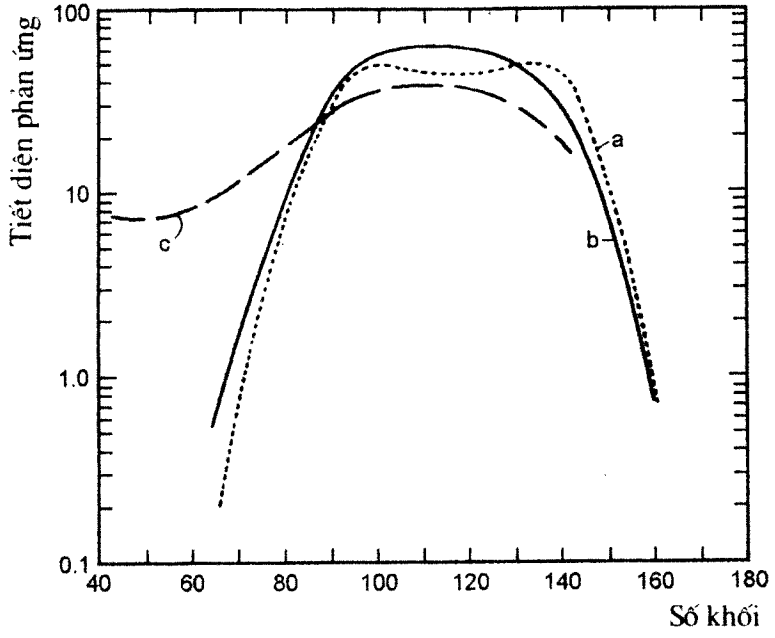
khối 137). Trên thực tế sự phân hạch đối xứng ($A_1 = A_2$) chỉ chiếm 0,01% còn phân hạch cho $A_1 = 97$ hoặc $A_2 = 137$ chiếm tới 6%.

Mỗi hạt nhân ^{235}U bị phân hạch bằng nơtron nhiệt trung bình phát ra 2,5 nơtron. Giá trị này sẽ tăng nếu hạt nhân phân hạch có Z lớn hơn và năng lượng của hạt tới tăng.



Hình 4.6. Hiệu suất tạo thành các sản phẩm phân hạch khi chiếu xạ ^{233}U, ^{235}U, ^{239}Pu, ^{241}Pu bằng nơtron nhiệt [3]

Sự phân hạch của các nguyên tố nặng hơn urani cũng có thể xảy ra khi có tương tác của nơtron hoặc của các hạt mang có năng lượng lớn. Đường cong hiệu suất tạo các mảnh theo số khối có nét đặc biệt so với trường hợp phân hạch urani. Ở vùng năng lượng thấp của hạt tới, sự phân hạch bất đối xứng xảy ra với nhiều nguyên tố nặng. Nếu năng lượng hạt tới tăng thì khe giữa hai pic trở lên bằng phẳng hơn. Khi năng lượng hạt tới cao hơn nữa thì đường cong có dạng đối xứng đơn như hình 4.7. Như vậy, đường cong chuyển từ bất đối xứng sang đối xứng khi năng lượng của hạt tới tăng dần từ thấp lên cao.



Hình 4.7. Hiệu ứng tạo thành các mảnh phân hạch (theo số khối) khi chiếu xạ urani bằng proton có năng lượng khác nhau: a- 100 MeV, b- 170 MeV, c- 2,9 GeV [3]

Hàm lượng các đồng vị phóng xạ có trong sản phẩm phân hạch biến đổi liên tục. Các đồng vị sống ngắn sẽ phân rã nhanh để hình thành nên các đồng vị con. Lượng của một đồng vị nào đó trong hỗn hợp sản phẩm (trong chuỗi phân rã liên tiếp) được tính như sau :

Gọi N_1, N_2,... là số các nguyên tử phóng xạ có hằng số phân rã tương ứng là λ_1, λ_2, ... thì:

$$\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 N_1$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3$$

$$\frac{dNn}{dt} = \lambda_{n-1} N_{n-1} - \lambda_n N_n$$

Ở thời điểm đầu chỉ có thành viên đầu tiên của dãy với số nguyên tử là $N_{1,0}$. Ta có:

$$N_n(t) = N_{1,0} \cdot (C_1 . e^{-\lambda_1 . t} + C_2 . e^{-\lambda_2 . t} + \ldots . C_n . e^{-\lambda_n . t})$$

với

$$C_1 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \ldots . \lambda_{n-1}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \ldots (\lambda_n - \lambda_1)}$$

$$C_2 = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \ldots . \lambda_{n-1}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \ldots (\lambda_n - \lambda_2)}$$

$$C_n = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \ldots . \lambda_{n-1}}{(\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \ldots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)}$$

Trường hợp ở thời điểm đầu, ngoài đồng vị đầu dãy còn có mặt đồng vị con K nào đấy với lượng $N_{k,0}$, thì:

$$N_n(t) = N_{1,0}.\lambda_1.\lambda_2 \ldots \lambda_{n-1} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \ldots (\lambda_n - \lambda_1)} + \ldots \right.$$

$$\left. \frac{e^{-\lambda_n . t}}{(\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \ldots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)} + \right.$$

$$+ N_{k,0}.\lambda_k.\lambda_{k+1} \ldots \lambda_{n-1} \frac{e^{-\lambda_k t}}{(\lambda_{k+1} - \lambda_k)(\lambda_{k+2} - \lambda_k) \ldots (\lambda_n - \lambda_k)} +$$

$$+ \frac{e^{-\lambda_{k+1} t}}{(\lambda_k - \lambda_{k+1})(\lambda_{k+2} - \lambda_{k+1}) \ldots (\lambda_n - \lambda_{k+1})} + \ldots$$

$$\left. + \frac{e^{-\lambda_n t}}{(\lambda_k - \lambda_n)(\lambda_{k+1} - \lambda_n) \ldots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)} \right]$$

Hiệu suất tạo thành các sản phẩm phân hạch của hạt nhân ^{235}U có thể được tính dựa trên lượng năng lượng phát ra (W) ở trong lò phản ứng:

$$A = 0{,}866\ W.\ r\ (1 - e^{-\lambda . t})$$

A : hoạt độ của đồng vị nghiên cứu [Ci/kg ^{235}U];

r : hiệu suất tạo nên đồng vị nghiên cứu [%].

Năng lượng phân hạch hạt nhân:

Các tính toán cho thấy khi phân hạch các hạt nhân nặng có năng lượng khoảng 200 MeV được phát ra. Năng lượng này được phân bố ở động năng của hạt được phát ra và các mảnh phân hạch được hình thành. Khi ^{235}U phân hạch, trung bình có 2,5 nơtron được phát ra, năng lượng của nơtron vào khoảng 2 MeV. Nếu phát α thì năng lượng của bức xạ gamma vào khoảng 6 ÷ 8 MeV. Năng lượng của các mảnh phân hạch vào khoảng 165 MeV.

4.3.2. Tách các sản phẩm phân hạch

Việc tách và phân tích thành phần sản phẩm của sự phân hạch được thực hiện bằng các phương pháp: sắc ký, chiết, kết tủa...

Để điều chế các đồng vị phóng xạ là sản phẩm phân hạch của urani, người ta thường dùng nơtron để bắn phá urani kim loại hoặc các hợp chất của nó ở trong lò phản ứng hoặc xử lý thanh nhiên liệu hạt nhân đã sử dụng (sau khi đã tách plutoni và urani).

a) Tách các đồng vị sống dài

Để tách các đồng vị phóng xạ sống dài từ sản phẩm phân hạch của urani (^{90}Sr, ^{99}Tc, ^{106}Ru, ^{137}Cs, ^{144}Ce, ^{147}Pm, ^{155}Eu), người ta chiếu xạ urani hoặc làm nguội các nguyên tố phát nhiệt trong một thời gian dài. Trên thực tế, các thanh nhiên liệu sau khi sử dụng được chuyển đến bể làm nguội trong thời gian từ 2 ÷ 2,5 năm để các đồng vị sống ngắn phân rã hết. Sau đó tiến hành tách plutoni và urani. Việc tách các đồng vị sống ngắn như đã nêu ở trên được thực hiện với dung dịch sạch (còn lại sau khi tách urani và plutoni) trong trường hợp urani được chiếu xạ từ 1 ÷ 3 tháng.

b) Tách các đồng vị sống ngắn

Dưới dây là một vài ví dụ về phương pháp tách một số đồng vị sống ngắn trong sản phẩm hạch của urani.

Tách ^{131}I: Urani phân hạch cho các đồng vị sau đây của iôt: ^{127}I, ^{129}I, ^{131}I, ^{132}I, ^{133}I. Hai đồng vị ^{132}I và ^{133}I có chu kì bán rã tương ứng là 2,4 giờ và 20,6 giờ nên nó phân rã khá nhanh sau khi dừng chiếu xạ. ^{127}I là đồng vị bền, ^{129}I là đồng vị có thời gian sống dài. Do vậy, hai đồng

vị này đóng vai trò làm chất mang đồng vị trong quá trình tách ^{131}I. Hiệu suất tạo nên ^{131}I khi urani phân hạch là 3%.

Sau khi chiếu xạ, bia urani được hòa tan trong HNO_3 đậm đặc. Iôt được làm bay hơi và thu vào trong bình ngưng duy trì ở nhiệt độ 3°C. Iôt còn lại trong dung dịch nitrat được chưng cất bằng dòng hơi nước và oxi. Oxi oxi hóa NO thành NO_2. Vì vậy, trong bình ngưng cùng với iôt còn có cả hỗn hợp axit HNO_3và HNO_2. Axit HNO_2 được oxi hóa bằng H_2O_2 để chuyển về HNO_3. Iôt được chưng cất bằng cột cất phân đoạn trong NaOH. Để loại bỏ các tạp chất còn lại, thêm H_2SO_4 vào dung dịch và đem chưng cất dung dịch bằng cột cất phân đoạn trong dung dịch H_2SO_3 loãng.

4.4. TÁCH VÀ LÀM GIÀU CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

4.4.1. Trạng thái của đồng vị phóng xạ trong dung dịch siêu loãng

Trong tự nhiên, các đồng vị phóng xạ có hàm lượng tương đối nhỏ. Do độc tính phóng xạ nên khi sử dụng các hóa chất có chứa các đồng vị phóng xạ, nhất là các đồng vị có cường độ phóng xạ lớn, người ta thường pha chế thành các dung dịch có nồng độ siêu loãng. Dung dịch siêu loãng có một số tính chất đặc biệt so với dung dịch có nồng độ từ trung bình trở lên.

Trạng thái của đồng vị phóng xạ trong dung dịch được nghiên cứu ngay sau khi phát hiện ra hiện tượng phóng xạ. Năm 1912, Paneth đã nghiên cứu sự thủy phân của $^{210}Pb(NO_3)_2$, $^{210}Bi(NO_3)_3$ và $^{210}Po(NO_3)_4$. Kết quả cho thấy, chỉ có $^{210}Pb^{2+}$ đi qua được màng bán thấm. Nếu kiềm hóa nhẹ dung dịch $^{210}Pb(NO_3)_2$ thì ion $^{210}Pb^{2+}$ cũng không đi qua được màng bán thấm. Như thế, các ion $^{210}Bi^{3+}$, $^{210}Po^{4+}$ đã tạo keo ngay trong dung dịch trung hòa còn ion $^{210}Pb^{2+}$ chỉ tạo keo ở môi trường kiềm.

Từ hàng loạt thí nghiệm sau đó, các nhà khoa học đã kết luận rằng: *"khác với trạng thái ion thực, trong dung dịch loãng các ion đồng vị phóng xạ có thể tạo keo"*. Ví dụ, có thể quan sát được keo trong các dung dịch chứa các ion đồng vị phóng xạ của Po, Th, Pu, Ba, Sr... ở nồng độ 10^{-9}M. Người ta gọi keo được hình thành là keo phóng xạ.

Đầu tiên Paneth cho rằng keo phóng xạ được hình thành là do sự thủy phân của các đồng vị phóng xạ trong dung dịch. Khi tích nồng độ của các ion tương ứng đạt đến tích số tan thì các hiđroxit sẽ được hình thành ở dạng keo (dung dịch keo hiđroxit).

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, keo phóng xạ được hình thành ngay cả khi tích nồng độ của các ion còn rất thấp so với tích số tan của hiđroxit. Ví dụ, dung dịch $^{212}Pb(NO_3)_2$ 10^{-11}M trong dung dịch NH_3 3.10^{-3}M có thể tạo keo mặc dù $T_{Pb(OH)_2} = 10^{-12}$. Godlewiski giải thích hiện tượng này là do sản phẩm phân rã của ^{212}Pb có tích điện và nó chính là trung tâm ngưng tụ để tạo nên các hạt keo.

M. Curie và R. Zsigmondy đã đưa ra giả thuyết về sự tạo thành keo giả. Theo đó, các đồng vị phóng xạ được hấp thụ lên các hạt tạp chất có kích thước lớn hơn kích thước của ion hoặc được hấp thụ lên hạt keo của các tạp chất có trong dung dịch (chủ yếu là hạt keo của axit silicic thường có mặt trong các dung dịch). Giả thiết này được chứng minh bằng việc dùng nước tinh khiết để pha dung dịch, khi đó lượng keo phóng xạ được tách ra bằng phương pháp ly tâm sẽ giảm đi rõ rệt.

Khi tăng nồng độ ion của đồng vị phóng xạ, lượng keo được tạo thành cũng tăng lên. Nhưng cũng có trường hợp ngoại lệ như dung dịch chứa ion $^{210}Po^{4+}$ trong môi trường HNO_3 có pH = 4 khi nồng độ ion $^{210}Po^{4+}$ tăng thì lượng keo tạo thành lại giảm. Như vậy, trên thực tế tồn tại cả hai khả năng là tạo thành keo giả và tạo thành keo thật. Tùy vào điều kiện mà có thể chỉ tạo thành một loại keo hoặc tạo thành hỗn hợp của cả hai.

Trong dung dịch siêu loãng, các đồng vị phóng xạ có thể tạo keo và điều này dẫn đến các đồng vị phóng xạ có thể bị hấp phụ lên thành bình, lên các hạt chất rắn có mặt trong dung dịch.

4.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến trạng thái của đồng vị phóng xạ trong dung dịch

a) Ảnh hưởng của pH dung dịch

Trong môi trường axit mạnh, các đồng vị phóng xạ tạo thành dung dịch thực. Khi pH tăng dần, sự hình thành keo sẽ xuất hiện ở một giá trị

pH xác định đối với mỗi đồng vị phóng xạ. Các đồng vị của kim loại kiềm và kiềm thổ không tuân theo quy luật này và chỉ tạo thành các dung dịch thực. Nhiều đồng vị của nguyên tố thuộc nhóm III bắt đầu tạo keo ở pH = 7. Đồng vị của nguyên tố thuộc nhóm IV và VI bắt đầu tạo keo ở pH = 4÷ 5 và đồng vị của nguyên tố thuộc nhóm V bắt đầu tạo keo ở pH = 1 ÷ 2.

Sự chuyển sang trạng thái keo có liên quan đến sự hình thành các hiđroxit khó tan. Trong trường hợp này, pH của quá trình bắt đầu tạo keo được tính bằng phương trình:

$$pH = \frac{1}{n} .\log T_{Me(OH)_n} - \log K_{H_2O} - \frac{1}{n} .\log [Me^{n+}]$$

hay

$$pH = \frac{1}{n} .\log T_{Me(OH)_n} + 14 - \frac{1}{n} .\log [Me^{n+}]$$

n: Số nhóm hiđroxit hay hóa trị của kim loại Me;

$T_{Me(OH)_n}$: Tích số tan của $Me(OH)_n$;

K_{H_2O} : Tích số ion của nước;

$[Me^{n+}]$: Nồng độ ion Me^{n+} trong dung dịch.

b) Ảnh hưởng của các chất tan khác có trong dung dịch

Ta xem xét một số trường hợp sau đây:

– Ảnh hưởng của các ion có khả năng tạo thành hợp chất ít tan với đồng vị phóng xạ trong dung dịch: Sự có mặt của các ion có khả năng tạo thành hợp chất ít tan với đồng vị phóng xạ trong dung dịch là điều kiện chủ yếu để hình thành các dung dịch keo thực. Ion hiđroxyl có vai trò đặc biệt quan trọng trong quá trình hình thành dung dịch keo phóng xạ vì nó có thể tạo với các đồng vị phóng xạ các hiđroxit và các muối bazơ khó tan.

– Ảnh hưởng của các chất tạo phức: Khi đưa vào dung dịch những chất có khả năng tạo phức với đồng vị phóng xạ thì keo phóng xạ sẽ bị phá hủy. Do hiện tượng tạo phức mà cân bằng giữa các hạt keo và ion trong dung dịch bị phá vỡ, dẫn đến giải phóng đồng vị phóng xạ khỏi hạt

keo. Ví dụ, nếu có mặt ion clorua (Cl^-) thì Po^{4+} không thể tạo keo vì khi đó Po^{4+} đã kết hợp với Cl^- tạo thành phức $PoCl_6^{2-}$.

– Ảnh hưởng của các chất điện ly: Trong dung dịch, các chất điện ly phân ly ra các ion. Các ion mang điện nên có thể làm thay đổi điện tích của các hạt keo. Kết quả là chất điện ly làm thay đổi không chỉ đặc tính của các hạt keo mà còn thay đổi cả đồng vị phóng xạ trên các hạt keo. Ảnh hưởng của các chất điện ly là vô cùng phức tạp.

– Ảnh hưởng của các hạt tạp chất: Nếu trong dung dịch có mặt các hạt tạp chất (các hạt này thường có kích thước lớn hơn kích thước của ion hoặc phân tử) thì đồng vị phóng xạ có thể được hấp phụ lên trên đó. Kết quả là keo giả được hình thành. Điều này đã được kiểm chứng khi sử dụng dung môi tinh khiết cao để hòa tan các đồng vị phóng xạ thì lượng keo được tạo thành sẽ ít hơn trường hợp dùng dung môi có độ sạch bình thường.

– Ảnh hưởng của thời gian: Sự hình thành keo phóng xạ là quá trình phụ thuộc vào thời gian. Số lượng cũng như kích thước hạt keo đều tăng theo thời gian. Ví dụ, sau một ngày ta có thể tách được 35% poloni và sau 45 ngày có thể tách được 71% poloni từ dung dịch $Po(NO_3)_4$ bằng phương pháp ly tâm.

4.4.3. Sự phân bố vi lượng các đồng vị phóng xạ giữa dung dịch và pha rắn

Một trong những nội dung đặc biệt và quan trọng của hóa phóng xạ là các định luật phân bố vi lượng đồng vị phóng xạ giữa dung dịch và pha rắn và giữa hai pha lỏng không trộn lẫn vào nhau. Dựa trên các định luật này, người ta xây dựng các phương pháp tách và làm giàu các đồng vị bằng phương pháp kết tủa và phương pháp chiết lỏng-lỏng.

a) Phương pháp đồng kết tủa

Nếu một đồng vị phóng xạ tồn tại trong dung dịch ở dạng ion với nồng độ nhỏ đến nỗi khi thêm một lượng đủ lớn ion có khả năng tạo hợp chất kết tủa với nó nhưng vẫn không thể hình thành được kết tủa thì để kết tủa nó người ta phải thêm một chất khác vào dung dịch. Chất thêm vào này được gọi là chất mang.

Quá trình đồng kết tủa là quá trình một cấu tử vi lượng được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp kết tủa với một chất mang. Quá trình này còn được gọi là quá trình cộng kết.

Chất mang được chia thành hai loại là chất mang đồng vị và chất mang không đồng vị.

Chất mang đồng vị là chất mang có chứa ion đồng vị của nguyên tố nghiên cứu. Khi tách đồng vị phóng xạ thì chất mang đồng vị là chất có chứa ion đồng vị không phóng xạ của nguyên tố nghiên cứu (ví dụ chất mang $^{89}Sr^{2+}$ để tách $^{90}Sr^{2+}$)

Chất mang không đồng vị là chất mang có chứa ion của nguyên tố có tính chất hóa học tương tự với nguyên tố của đồng vị phóng xạ (ví dụ chất mang $^{40}Ca^{2+}$ để tách $^{90}Sr^{2+}$).

Quá trình đồng kết tủa có thể xảy ra với chất mang có chứa ion của nguyên tố có tính chất hóa học khác với nguyên tố của đồng vị phóng xạ nếu nó có thể tạo được kết tủa có diện tích bề mặt lớn (như $Fe(OH)_3$) hoặc tạo nên liên kết hóa học với đồng vị phóng xạ ở trong hợp chất.

Quá trình hình thành kết tủa nhờ chất mang để tách ion đồng vị phóng xạ ra khỏi dung dịch là quá trình phân bố vi lượng đồng vị phóng xạ giữa pha rắn và dung dịch. Sự phân bố này có thể xảy ra giữa chất rắn được hình thành trước của cấu tử thêm vào với vi lượng đồng vị phóng xạ ở trong dung dịch.

Quá trình đồng kết tủa có tạo nên tinh thể được gọi là quá trình đồng kết tinh. Trong trường hợp này, vi lượng đồng vị phóng xạ được phân bố trong toàn bộ thể tích của pha rắn và tham gia vào hình thành mạng lưới tinh thể của pha rắn.

Quá trình kết tủa vi lượng đồng vị phóng xạ chỉ ở bề mặt chất kết tủa của chất mang được gọi là quá trình hấp phụ.

Như vậy, quá trình đồng kết tủa được chia làm 2 loại là quá trình đồng kết tủa hấp phụ và quá trình kết tinh.

Quá trình đồng kết tủa được ứng dụng nhiều trong công nghệ làm sạch các chất hoặc chế tạo các chất rắn có chứa vi lượng một nguyên tố

nào đó. Phương pháp đồng kết tủa được ứng dụng rộng rãi để sản xuất và làm sạch nhiên liệu hạt nhân, tách và làm giàu đồng vị phóng xạ.

b) Hiện tượng đồng hình

Hiện tượng đồng hình là hiện tượng các tinh thể của các hợp chất khác nhau có cấu trúc tương tự nhau. Nhiều quá trình đồng kết tủa dựa trên hiện tượng đồng hình. Năm 1819, Eilhardt Mitscherlich (1794 – 1863) đã đưa ra định luật đồng hình như sau:

"*Các chất có tính chất hóa học tương tự nhau khi hình thành tinh thể thì tinh thể có tính chất giống nhau và hình dạng giống hoặc tương tự nhau*".

Ví dụ các tinh thể muối cacbonat $ZnCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $CaCO_3$, $CdCO_3$ được xem là những chất đồng hình với tinh thể dạng hình thoi có góc α tương ứng là 103°28', 103°21', 103°4', 102°50', 102°30' và 101°58'.

Các chất đồng hình có khả năng tham gia vào quá trình đồng kết tinh để tạo nên những pha có thành phần khác nhau. Những pha này được gọi là dung dịch rắn (hay tinh thể hỗn hợp). Đây là điểm quan trọng của hiện tượng đồng hình.

Hiện tượng đồng hình cho phép xác định được sự tương tự nhau của hai hợp chất như: cấu trúc phân tử, cấu trúc tinh thể, trạng thái oxi hóa của các nguyên tố tạo nên hợp chất và trong một số trường hợp là sự tương tự nhau về tính chất hóa học. Bằng việc nghiên cứu sự đồng hình của K_2SeO_4 và K_2SO_4, Mistcherlich đã phát hiện ra công thức của axit H_2SeO_4. Sau này người ta đã phát hiện ra Al_2O_3, Fe_2O_3 đồng hình với Cr_2O_3. Mendeleep dựa vào hiện tượng đồng hình đã xác định được tính chất hóa học tương tự nhau của một số nguyên tố.

c) Nhận biết các chất đồng hình

Việc dự đoán các chất nào là đồng hình với nhau không hề dễ dàng. Không phải tất cả các chất có cấu trúc tinh thể giống nhau đều tạo nên những tinh thể hỗn hợp. Theo Mistscherlich thì những chất đồng hình

phải là những chất thỏa mãn : Có cấu trúc tinh thể giống nhau; có cùng số nguyên tử liên kết; có cùng kiểu liên kết trong phân tử và trong một số trường hợp phải có sự gần giống nhau về tính chất hóa học của các nguyên tố tạo nên hợp chất.

Các nghiên cứu sau này của H. G. Grimm và V. Goldschmidt đã đưa ra quy tắc mang tên hai ông là quy tắc Grimm – Goldschmidt về điều kiện của sự đồng hình. Theo quy tắc này, cơ sở của sự đồng hình là: Sự tương tự nhau về cấu trúc tinh thể; có cùng số nguyên tử (hoặc ion) trong hợp chất; có cùng độ phân cực và kiểu liên kết hóa học và có cùng kích thước nguyên tử hoặc ion.

Ta xem trường hợp NaCl và CuCl. Bán kính của ion Na^+ và Cu^+ đều là 0,98 Å nhưng đặc tính phân cực của ion Na^+ và Cu^+ khác nhau. Vì vậy, NaCl và CuCl không thể tạo thành tinh thể hỗn hợp (tức không thể đồng kết tinh được).

Như trên đã nêu, sự đồng hình phụ thuộc vào bán kính ion. Trong dãy cacbonat của kim loại hóa trị 2, sự tăng bán kính của các cation dẫn đến sự chuyển dạng cấu trúc calxit (tinh thể lục giác tà phương) sang dạng cấu trúc aragonit (cấu trúc tà phương).

Bảng 4.1. Ảnh hưởng của bán kính ion đến cấu trúc tinh thể của cacbonat kim loại hóa trị +2 [2]

Hợp chất	Bán kính cation (Å)	Cấu trúc tinh thể	Hợp chất	Bán kính cation (Å)	Cấu trúc tinh thể
$MgCO_3$	0,74	Calxit	$CaCO_3$	1,04	Argonit
$CoCO_3$	0,78	Calxit	$SrCO_3$	1,20	Argonit
$FeCO_3$	0,80	Calxit	$PbCO_3$	1,26	Argonit
$ZnCO_3$	0,83	Calxit	$BaCO_3$	1,56	Argonit
$MnCO_3$	0,91	Calxit			
$CdCO_3$	0,99	Calxit			

Các hợp chất có chứa các đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố về nguyên tắc phải là những chất đồng hình lý tưởng. Tuy nhiên, nếu kích thước các nguyên tử đồng vị khác nhau nhiều thì chúng không phải là những chất đồng hình. Ví dụ $^{39}KH_2PO_4$ và $^{40}KH_2PO_4$ không phải là chất đồng hình.

Theo Goldschmidt thì hai hợp chất được gọi là đồng hình nếu:

- Tổng điện tích của các loại ion và sự phân bố điện tích trên các ion phải giống nhau. Ví dụ: $Sr^{2+}S^{6+}O_4^{2-}$ và $Ra^{2+}S^{6+}O_4^{2-}$.

- Tổng điện tích của các loại ion thì giống nhau nhưng sự phân bố điện tích trên các ion có thể khác nhau. Ví dụ:

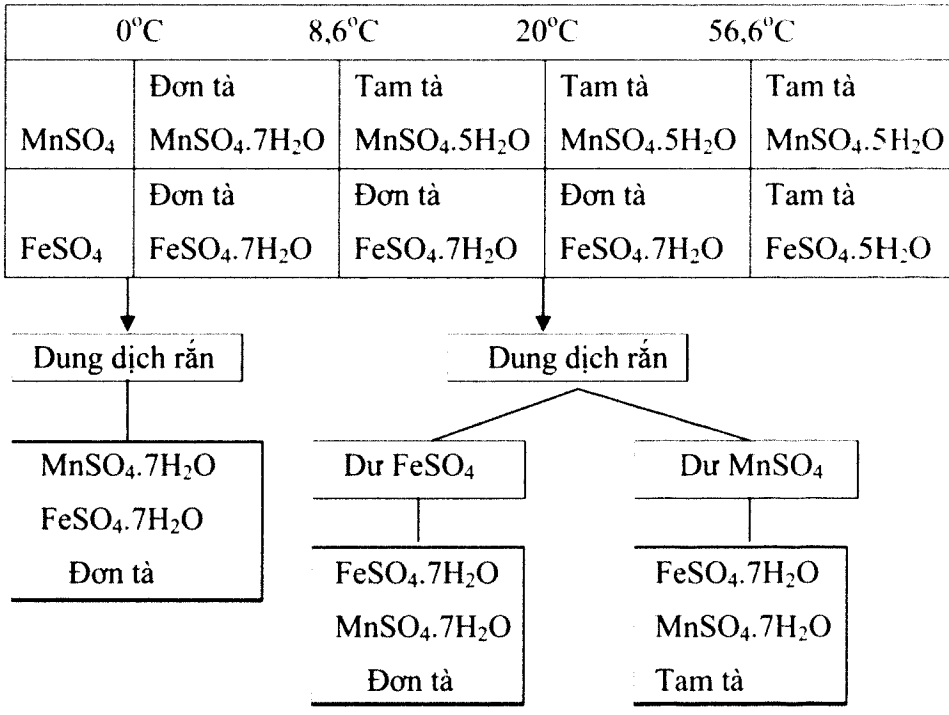
$$Sr^{2+}S^{6+}O_4^{2-} \text{ và } K^{1+}Cl^{7+}O_4^{2-}$$

- Tổng điện tích của các loại ion khác nhau nhưng số nguyên tử thì bằng nhau. Ví dụ: $Ti^{4+}O_2^{2-}$ và $Mg^{2+}F_2^{1-}$.

d) Hiện tượng đồng lưỡng hình

Mitscherlich cũng đã phát hiện ra hiện tượng đồng lưỡng hình. Đây là hiện tượng hình thành các tinh thể hỗn hợp từ những hợp chất có tính chất hóa học tương tự nhau nhưng khác nhau về cấu trúc tinh thể.

Ví dụ với mangan sunfat: $MnSO_4$ kết tinh ở dạng tam tà với 5 phân tử nước ($MnSO_4.5H_2SO_4$) ở trên 8,6°C và kết tinh ở dạng đơn tà với 7 phân tử nước ($MnSO_4.7H_2O$) ở nhiệt độ dưới 8,6°C. Sắt sunfat kết tinh ở dạng đơn tà với 7 phân tử nước ($FeSO_4.7H_2O$) ở dưới 56,6°C và kết tinh ở dạng tam tà với 5 phân tử nước ($FeSO_4.5H_2O$) ở trên 56,6°C. Tuy nhiên ở 0°C, $MnSO_4$ và $FeSO_4$ tạo thành một dãy các tinh thể hỗn hợp với muối heptahiđrat. Ở 20°C, khi có dư $FeSO_4$ sẽ hình thành dung dịch rắn các heptahiđrat trong hệ đơn tà và nếu có dư $MnSO_4$ thì lại hình thành dung dịch rắn các pentahiđrat hệ tam tà. Như vậy có thể hình thành 2 loại dung dịch rắn mà trong trường hợp thứ nhất $MnSO_4$ kết tinh ở dạng tinh thể không đặc trưng cho nó ở điều kiện đã cho. Với trường hợp thứ hai thì $FeSO_4$ sẽ kết tinh ở dạng tinh thể tam tà mà nếu kết tinh riêng rẽ nó sẽ kết tinh ở dạng đơn tà. Hiện tượng này được mô tả bằng hình dưới đây:



Hình 4.8. Mô tả hiện tượng đồng lưỡng hình

4.4.4. Định luật đồng kết tủa

Năm 1926, Haln đã phân chia đồng kết tủa làm hai loại là đồng kết tủa thực (đồng kết tinh) và đồng kết tủa hấp phụ. Sự khác nhau giữa hai loại này như đã nêu ở trên còn thể hiện ở chỗ: Hệ số phân bố của cấu tử vi lượng là hằng số với quá trình đồng kết tinh và thay đổi đối với quá trình đồng kết tủa hấp phụ. Cân bằng dung dịch - kết tủa xảy ra nhanh ở đồng kết tủa hấp phụ và xảy ra chậm ở đồng kết tinh. Đồng kết tủa hấp phụ phụ thuộc vào diện tích của bề mặt chất kết tủa. Tuy nhiên, những đặc điểm này đôi khi cũng không cho phép phân biệt được hai loại đồng kết tủa.

Halm đã xây dựng hai định luật: Định luật hấp phụ và định luật đồng kết tủa thực (đồng kết tinh).

a) Định luật đồng kết tinh (Định luật Hahn)

Nội dung định luật như sau: "Một nguyên tố phóng xạ hoặc một nguyên tố hóa học bất kỳ nào đó tồn tại trong dung dịch ở dạng vi lượng

(cấu tử vi lượng) có thể được chuyển từ dung dịch vào tinh thể chỉ khi nó có khả năng tham gia vào việc hình thành mạng lưới tinh thể của cấu tử vĩ lượng tức là cấu tử vi lượng và anion của pha rắn có thể kết hợp với nhau để tạo thành hợp chất đồng hình với hợp chất tương ứng của cấu tử vĩ lượng".

b) Định luật Khlopin

Năm 1924, V. Khlopin đã đưa ra định luật phân bố cấu tử vi lượng giữa dung dịch và pha rắn khi xảy ra đồng kết tủa mà về thực chất cũng là nội dung phân biệt đồng kết tinh với đồng kết tủa hấp phụ mà Hahn đã tổng kết. Nội dung định luật như sau:

"*Nếu hai chất là đồng hình hoặc đồng lưỡng hình và nồng độ của một trong hai chất ở dung dịch là nhỏ thì sự phân bố cấu tử vi lượng giữa pha tinh thể và dung dịch trong điều kiện nhiệt độ và áp suất không thay đổi sẽ là một hằng số, không phụ thuộc vào tỷ lệ khối lượng giữa hai pha*".

Từ thực nghiệm, Khlopin đã đưa ra biểu thức toán học của định luật trên (phương trình Khlopin) như sau:

$$\frac{m_x \cdot \rho_t}{m_t} = \frac{K \cdot (m - m_x) \cdot \rho_d}{m_d} \qquad (4.32)$$

trong đó:

m_x : khối lượng của cấu tử vi lượng trong tinh thể;

m : tổng khối lượng của cấu tử vi lượng có trong hệ;

m_t : khối lượng của pha tinh thể;

m_d : khối lượng của dung dịch (pha lỏng);

ρ_t : khối lượng riêng của pha tinh thể;

ρ_d : khối lượng riêng của dung dịch;

K : hằng số Khlopin.

Ta có: $$\frac{m_x \cdot \rho_t}{m_t} = \frac{m_x}{V_t} = C_t$$

(C_t: nồng độ cấu tử vi lượng trong tinh thể).

và $$\frac{(m-m_x)\cdot\rho_d}{m_d} = \frac{m-m_x}{V_d} = C_d \text{ . Vậy } K = C_t / C_d$$

L.M. Henderson và F.C. Kracek đã đưa ra một biểu thức khác thuận tiện hơn trong tính toán thực nghiệm :

$$\frac{x}{y} = \frac{D\,.\,(x_0 - x)}{(y_0 - y)} \qquad (4.33)$$

Ở đây x_0 và x là lượng cấu tử vi lượng có ở trong hệ và trong tinh thể; y_0 và y là lượng cấu tử vĩ lượng có ở trong hệ và trong tinh thể; D là hệ số phân bố.

4.5. TÁCH CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT DUNG MÔI

Sự phân bố vi lượng đồng vị phóng xạ giữa hai pha lỏng không trộn lẫn vào nhau về cơ bản không khác gì với sự phân bố một cấu tử có nồng độ lớn giữa hai pha lỏng.

Phương pháp chiết là một trong các phương pháp phổ biến để tách và tinh chế các đồng vị phóng xạ. Ở phần này, chúng ta sẽ đề cập đến hiệu ứng cộng chiết vi lượng các đồng vị phóng xạ với các cấu tử vĩ lượng có khả năng tạo ion phức với đồng vị phóng xạ. Trong trường hợp này cả cấu tử vi lượng và vĩ lượng cùng được chiết với hệ số phân bố gần tương tự hệ số phân bố của cấu tử vĩ lượng tinh khiết. Ví dụ ion Na^+ không bị chiết bởi β-izopropyltropolon nhưng khi có mặt Zn^{2+} hoặc Ni^{2+} thì nó có thể chiết vào pha hữu cơ do hình thành các hợp chất chiết như $NaZnA_3$, $NaNiA_3$ (với A là anion). Các ion Ca^{2+}, Sr^{2+} trong dung dịch với nồng độ 10^{-4}M trong môi trường kiềm có thể được chiết cùng với ion Sc^{3+}, Nd^{3+} và Th^{4+} từ dung dịch đệm borat bằng benzen ở dạng 8-hiđroxi-quinolat. Trong trường hợp này đã tạo thành hợp chất $Ca(ScO_{x4})_2$.

Cấu tử vĩ lượng có thể làm tăng hệ số phân bố của cấu tử vi lượng. Hiện tượng này xảy ra khi chiết đồng vị phóng xạ trong môi trường axit HCl bằng ete. Hệ số phân bố của ^{125}Sb(III) tăng mạnh nếu trong dung dịch có mặt một lượng lớn Fe(III). Nguyên nhân là khi được chiết lên pha hữu cơ, các phức được tạo thành giữa HCl với ^{125}Sb(III) và

Fe(III) có thể kết hợp với nhau để tạo thành các liên hợp phân tử, làm giảm hoạt độ của cấu tử vi lượng trong pha hữu cơ. Trong trường hợp đơn giản, sự phụ thuộc của hệ phân bố vi lượng đồng vị phóng xạ Me_1 vào nồng độ cấu tử vĩ lượng của nguyên tố khác Me_2 (với nồng độ HCl không đổi) được biểu diễn bằng phương trình:

$$D_{Me1} = A + B\,[Me_2]^c_{dd}$$

trong đó: A, B là hằng số thực nghiệm bao gồm các hằng số chiết, hằng số liên hợp của các phân tử phức trong pha hữu cơ, hệ số hoạt độ của các cấu tử; c là hệ số kinh nghiệm và giá trị có thể thay đổi tùy thuộc vào nồng độ Me_2 trong dung dịch (dd).

Ta cũng có thể quan sát được những trường hợp làm giảm hệ số phân bố của vi lượng đồng vị phóng xạ khi trong dung dịch có mặt một lượng lớn nguyên tố khác. Trường hợp này xảy ra khi các hợp chất được chiết bị phân ly trong pha hữu cơ. Sở dĩ như vậy vì sự phân ly của muối hoặc axit bị cản trở bởi một lượng lớn chất điện ly khác (có thể bỏ qua sự phân ly này ở pha hữu cơ). Ví dụ, khi chiết ^{114}In từ dung dịch HCl bằng xeton thì hệ số phân bố của nó giảm rõ rệt khi tăng nồng độ Te(IV) hoặc Sn(IV) trong pha nước.

Khi nồng độ HCl nhỏ và không đổi, ta có biểu thức:

$$D_{Me1} = A + \frac{B}{\sqrt{[Me_2]_{dd}}}$$

A, B là hằng số bao gồm hằng số chiết, hằng số phân ly của các chất điện ly trong pha hữu cơ hệ số hoạt độ của các cấu tử.

Trong một số trường hợp, khi tăng nhiệt độ, ảnh hưởng của các cấu tử vĩ lượng đến sự chiết đồng vị phóng xạ sẽ giảm xuống.

4.6. TÁCH CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ

Hiện tượng hấp phụ các đồng vị phóng xạ từ dung dịch có một vai trò quan trọng trong hóa phóng xạ. Dung dịch chứa các đồng vị phóng xạ thường có nồng độ rất nhỏ. Trong quá trình làm việc, nồng độ các đồng vị

phóng xạ có thể giảm đi do đồng vị phóng xạ được hấp phụ lên thành bình, hấp phụ lên giấy lọc, hấp phụ lên các tạp chất hoặc do quá trình đồng kết tủa. Kỹ thuật hấp phụ được sử dụng rộng rãi để tách các đồng vị phóng xạ từ dung dịch nước.

Căn cứ vào bản chất tương tác trong quá trình hấp phụ mà người ta phân biệt hai loại hấp phụ: hấp phụ phân tử và hấp phụ ion.

a) Hấp phụ phân tử

Sự hấp phụ được thực hiện nhờ lực hút phân tử (lực Van-Dec-Van) giữa tác nhân hấp phụ và chất bị hấp phụ. Trong hấp phụ phân tử, quan hệ giữa nồng độ chất bị hấp phụ trong hai pha khi cân bằng đạt được tuân theo phương trình Langmuir:

$$C_r = C_{bh} \frac{C_{dd}}{C_{dd} + B.e^{-Q/RT}} \qquad (4.34)$$

và phương trình Freundlich

$$C_r = K \,.\, C_{dd}^{n} \qquad (4.35)$$

trong đó :

C_r, C_{dd} lần lượt là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha rắn và dung dịch (hoặc pha khí);

C_{bh} là nồng độ bão hòa của chất bị hấp phụ trong pha rắn;

B, K, n là các hằng số thực nghiệm và $n \leq 1$;

Q là nhiệt hấp phụ.

b) Hấp phụ ion

Trong hấp phụ ion, tương tác giữa tác nhân hấp phụ và chất bị hấp phụ là tương tác tĩnh điện.

Hấp phụ ion xảy ra trên các kết tủa tinh thể mịn, kết tủa bông như hiđroxit, silicagel, gel nhôm silicic hoặc là các hạt huyền phù, hạt keo, giấy lọc, nhựa trao đổi ion.

Trong một số trường hợp, hấp phụ ion cũng tuân theo phương trình của hấp phụ phân tử. Ví dụ quá trình hấp phụ Ra^{2+} (ở vùng nồng độ rộng)

và quá trình hấp phụ Ba^{2+}, Sr^{2+} (ở vùng nồng độ $5.10^{-3} - 10^{-5}$ M) lên trên bề mặt thủy tinh xảy ra theo phương trình Freundlich (n = 0,6 ; 0,63 và 0,63 tương ứng). Ở vùng nồng độ thấp hơn thì sự hấp phụ Ba^{2+}, Sr^{2+} sẽ tuân theo định luật Henry tức là lượng hấp phụ tỷ lệ tuyến tính với nồng độ.

Hấp phụ trao đổi ion tuân theo định luật tác dụng khối lượng:

$$\frac{x}{y} = \frac{C_x^{1/Zx}}{C_y^{1/Zy}}$$

trong đó: x và y là số ion gam của ion thứ nhất và ion thứ hai trong nhựa trao đổi ion (ionit);

C_x và C_y là nồng độ mol của các ion trong dung dịch;

Z_x và Z_y là điện tích của các ion tương ứng.

Quan trọng đặc biệt của quá trình đồng kết tủa vi lượng đồng vị phóng xạ là sự hấp phụ các ion của đồng vị phóng xạ lên các tinh thể ion.

c) Hấp phụ lên các tinh thể ion

Quá trình hấp phụ các ion đồng vị phóng xạ từ dung dịch lên các tinh thể ion được nghiên cứu đầu tiên bởi K. Fajans vào năm 1913. Ông đã nghiên cứu mối liên hệ giữa mức độ hấp phụ với độ tan của hợp chất được tạo thành bởi cation của đồng vị phóng xạ với anion của kết tủa. Vấn đề này được Paneth tiếp tục nghiên cứu và kết quả sau đó được đưa ra thành định luật gọi là định luật Fajans-Paneth. Định luật cho biết mối liên quan giữa độ tan của hợp chất được hình thành giữa cation bị hấp phụ với anion trong tinh thể và lượng cation được hấp phụ.

"*Một nguyên tố phóng xạ tồn tại trong dung dịch ở dạng cation sẽ bị hấp thụ càng mạnh bởi một kết tủa (vốn có sẵn trong dung dịch hay mới hình thành) khi hợp chất được tạo thành giữa cation này với anion của kết tủa có độ tan càng nhỏ*".

Tuy nhiên, cũng có một số trường hợp ngoại lệ không tuân theo định luật này. Ví dụ, đồng vị chì không bị hấp phụ bởi kết tủa thủy ngân halogenua mặc dù chì halogenua là những hợp chất có độ tan rất nhỏ. Các công trình nghiên cứu tiếp theo của Fajans cho thấy điện tích bề mặt

của kết tủa có ảnh hưởng đến sự hấp phụ ion từ dung dịch. Trên cơ sở công trình nghiên cứu của Helmholtz, Gouy và Stern về sự hình thành lớp điện kép trên bề mặt của kết tủa muối trong dung dịch, Hahn đã đưa ra định luật được gọi là định luật Hahn.

"*Một nguyên tố phóng xạ sẽ bị hấp phụ trên các tinh thể có cực khi bề mặt tinh thể mang điện tích trái dấu so với điện tích ion của nguyên tố phóng xạ. Sự hấp phụ càng mạnh khi hợp chất tạo thành giữa ion của nguyên tố phóng xạ và ion tích điện trái dấu của bề mặt tinh thể có độ tan càng nhỏ hoặc hợp chất này càng ít bị phân ly*".

Kết quả nghiên cứu những trường hợp không tuân theo định luật Hahn đã chỉ ra rằng : Lượng ion đồng vị phóng xạ được hấp phụ còn bị ảnh hưởng bởi tốc độ hình thành kết tủa (tốc độ hình thành kết tủa có ảnh hưởng đến diện tích bề mặt của kết tủa).Ví dụ ion Ra^{2+} được hấp phụ mạnh lên kết tủa Ag_2CrO_4 khi kết tủa này được tạo thành với tốc độ nhanh ở dung dịch axit có dư ion CrO_4^{2-} nhưng sự hấp phụ lại yếu hơn ở dung dịch có dư ion Ag^+. Nếu kết tủa Ag_2CrO_4 được tạo thành với tốc độ chậm thì ion Ra^{2+} hầu như không bị hấp phụ.

Chương 5

HÓA HỌC NHIÊN LIỆU HẠT NHÂN

5.1. CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN

5.1.1. Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên

Các đồng vị phóng xạ tự nhiên xuất hiện ngay từ khi Trái Đất được hình thành và tiếp tục được sinh ra do phản ứng hạt nhân xảy ra dưới tác dụng của tia vũ trụ với các nguyên tử trong Vũ Trụ. Các nguyên tố hóa học được sinh ra bởi các phản ứng hạt nhân nói trên có thể là nguyên tố bền hoặc nguyên tố phóng xạ. Một số đồng vị phóng xạ có thời gian bán hủy đến vài triệu năm và không thể được sinh ra dưới các điều kiện tự nhiên của Trái Đất. Vì vậy, lượng và hoạt độ phóng xạ của các đồng vị này trong tự nhiên đã giảm dần do sự phân rã phóng xạ của chúng. Nhưng vì sống dài nên các đồng vị này vẫn có ý nghĩa trong hiện tại. Những đồng vị này được gọi là đồng vị gốc hay đồng vị nguyên thủy và được phân thành hai nhóm:

+ Nhóm thứ nhất gồm các đồng vị của 3 dãy phóng xạ tự nhiên ^{235}U, ^{238}U và ^{232}Th. Thành phần quan trọng nhất là các đồng vị đầu dãy và các đồng vị con, cháu của chúng có thời gian sống dài như ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Bi, ^{210}Po... Các đồng vị phóng xạ dạng khí như ^{222}Rn, ^{220}Rn cũng đặc biệt quan trọng vì chúng có thể xâm nhập vào cơ thể sống qua đường hô hấp. Mặt khác, những đồng vị con do ^{222}Rn và ^{220}Rn phân rã ra như Pb, Bi, Po ở dạng rắn có thể xâm nhập vào tế bào phổi, gây ra sự chiếu xạ trong.

Ngày nay, người ta phát hiện được 9 nguyên tố phóng xạ tự nhiên. Những nguyên tố này tồn tại khá phổ biến trong tự nhiên như trong đất đá, quặng, nước sông, nước biển, cơ thể động thực vật. Trong số các nguyên tố phóng xạ tự nhiên, hai nguyên tố được quan tâm nhiều nhất là urani và thori. Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên khác đều là sản phẩm phân rã của urani và thori. Hàm lượng của urani trong thực vật vào khoảng $10^{-5} \div 10^{-8}$ %, còn hàm lượng radi là 10^{-12} %. Hàm lượng của radi trong động vật là 10^{-13}%.

+ Nhóm thứ hai của các đồng vị phóng xạ nguyên thủy là những đồng vị sống dài như ^{40}K, ^{50}V, ^{87}Rb, ^{113}Cd, ^{115}In, ^{123}Te, ^{138}La, ^{144}Nd... Đồng vị quan trọng nhất trong nhóm này là ^{40}K. Ion kali là một ion rất cần cho cơ thể sống. Hoạt độ phóng xạ của ^{40}K trong cơ thể người lớn vào khoảng 3500 ÷ 4000 Bq và hoạt độ này phụ thuộc vào trọng lượng cơ thể. Đồng vị ^{40}K phát bức xạ γ có năng lượng cỡ 1,46 MeV. Vì vậy, các cơ quan trong cơ thể đều bị chiếu xạ bởi bức xạ γ này.

Bảng 5.1. Các đồng vị phóng xạ tự nhiên của các nguyên tố không phóng xạ [1]

Đồng vị	% đồng vị trong nguyên tố tự nhiên	Chu kỳ bán rã	Loại phân rã	Đồng vị	% đồng vị trong nguyên tố tự nhiên	Chu kỳ bán rã	Loại phân rã
$^{40}_{19}K$	0,0119	$1,31\times10^{9}$	β^-	$^{138}_{57}La$	0,089	7×10^{10}	α
$^{48}_{20}Ca$	0,179	2×10^{16}	β^-	$^{142}_{58}Ce$	11,70	$5,1\times10^{15}$	α
$^{50}_{23}V$	0,24	$>3\times10^{15}$	e^-	$^{144}_{60}Nd$	23,89	5×10^{15}	β^-
$^{87}_{37}Rb$	27,85	$6,16\times10^{10}$	β^-	$^{150}_{60}Nd$	5,60	5×10^{10}	β^-
$^{96}_{40}Zr$	2,80	$6,2\times10^{16}$	β^-	$^{147}_{62}Sm$	15,07	$6,7\times10^{11}$	α
$^{113}_{48}Cd$	12,30	$Ca.2\times10^{17}$	β^-	$^{176}_{71}Lu$	2,60	$2,4\times10^{10}$	β
$^{113}_{49}In$	4,23	$>10^{15}$	e^-	$^{180}_{73}Ta$	?	1×10^{12}	β^-, e
$^{115}_{49}In$	95,77	6×10^{14}	β^-	$^{180}_{74}W$	0,126	$2,2\times10^{17}$	α
$^{124}_{50}Sn$	6,11	$1,5\times10^{17}$	β^-	$^{187}_{75}Re$	62,93	4×10^{12}	β
$^{123}_{51}Sb$	42,75	$<10^{14}$	β^-	$^{190}_{78}Pt$	0,006	5×10^{11}	-
$^{123}_{52}Te$	0,88	$>10^{13}$	e^-	$^{192}_{79}Pt$	0,78	$ca.10^{15}$	-
$^{130}_{52}Te$	34,11	$1,4\times10^{21}$	β^-	$^{209}_{83}Bi$	100	$2,7\times10^{17}$	α

5.1.2. Các đồng vị phóng xạ là sản phẩm của phản ứng hạt nhân xảy ra trong tự nhiên

Ngoài các đồng vị phóng xạ là sản phẩm phân rã của 3 dãy phóng xạ tự nhiên, còn có một số đồng vị phóng xạ tự nhiên được sinh ra do phản ứng hạt nhân giữa tia vũ trụ với các nguyên tố có trong khí quyển như nitơ, oxi, argon. Những đồng vị này là: ^{14}C, $^{7,10}Be$, ^{22}Na, ^{26}Al, $^{32,33}P$, ^{35}S, ^{36}Cl, ^{39}Ar. Đồng vị ^{14}C được sinh ra nhờ phản ứng $^{14}N(n, p)^{14}C$. Nguyên tử ^{14}C có thể phản ứng với oxi để tạo thành $^{14}CO_2$.

Thời gian bán hủy của ^{14}C là 5760 năm. Cường độ của tia vũ trụ hầu như không thay đổi theo thời gian nên khí $^{14}CO_2$ cũng được tạo thành với tốc độ không thay đổi trong khí quyển. Trong khi đó, ^{14}C cũng phân rã với tốc độ không đổi. Kết quả là khí CO_2 trong khí quyển sẽ chứa $^{14}CO_2$ với một tỷ lệ không đổi. Khí CO_2 được thực vật hấp thụ trong quá trình quang hợp nên hàm lượng ^{14}C trong các tế bào của thực vật sống là một đại lượng không đổi. Động vật và người cũng chứa ^{14}C do ăn thực vật. Khi thực vật chết, quá trình quang hợp không còn nên lượng ^{14}C không được bổ sung mà giảm đi do quá trình phân rã. Căn cứ vào độ giảm lượng ^{14}C trong cây đã chết, có thể xác định được niên đại của nó. Đây là cơ sở của phương pháp xác định tuổi bằng cácbon-14.

Ngoài ra, nguyên tử ^{14}N có thể bị tương tác bởi nơtron của tia vũ trụ:

$$^{14}N + n \longrightarrow {}^{12}C + {}^{3}H \qquad (5.1)$$

Ở lớp phía trên của khí quyển cũng có thể xảy ra phản ứng:

$$^{2}H\ (n, \gamma)\ {}^{3}H \text{ và } {}^{3}He\ (n, p)\ {}^{3}H$$

Triti (^3H) phản ứng với oxi tạo thành ^3H_2O nên cũng được động, thực vật hấp thụ vào cơ thể.

Hạt α của tia vũ trụ cũng có thể thực hiện các phản ứng như:

$$^{19}F\ (\alpha, n)\ {}^{22}Na \text{ và } {}^{18}O\ (\alpha, n)\ {}^{21}Ne$$

Bảng 5.2. Hàm lượng một số đồng vị phóng xạ trong cơ thể người có trọng lượng 70 kg

Đồng vị	Hàm lượng (g)	Số nguyên tử	Số phân rã/s
^3H	$8,4.10^{-15}$	$1,7.10^{9}$	3,0
^{14}C	$1,9.10^{-8}$	$8,1.10^{14}$	$3,1.10^{3}$
^{40}K	$8,3.10^{-2}$	$1,2.10^{21}$	4.10^{7}

5.1.3. Các đồng vị phóng xạ là sản phẩm của các vụ nổ hạt nhân trong tự nhiên

Kể từ năm 1945, sau thảm họa vụ nổ 2 quả bom nguyên tử ở Nhật Bản và các vụ thử hạt nhân thì lượng các đồng vị phóng xạ là sản phẩm của quá trình phân hạch hạt nhân tăng đáng kể. Bom nguyên tử thường có chứa ^{235}U hoặc ^{239}Pu. Bom hiđro dựa trên phản ứng:

$$^{2}H + {}^{3}H \longrightarrow {}^{4}He + n \qquad (5.2)$$

Kể cả bom nguyên tử lẫn bom hiđro khi nổ đều sinh ra một lượng lớn nơtron. Chính các nơtron này khi tương tác với các chất sẽ gây ra phản ứng hạt nhân để tạo nên các đồng vị phóng xạ như ^{14}C, ^{3}H... Cùng với nơtron, một loạt sản phẩm phân hạch xuất hiện như ^{90}Sr, ^{90}Y, ^{131}I, ^{137}Cs, ^{140}La, ^{140}Ba. Trong số các đồng vị này, hai đồng vị được quan tâm nhiều là ^{90}Sr ($T_{1/2}$ = 19,9 năm) và ^{137}Cs ($T_{1/2}$ = 33 năm), vì đây là những đồng vị được sinh ra với hiệu suất cao nhất và có thời gian sống tương đối dài.

5.2. URANI VÀ TÍNH CHẤT CỦA URANI

5.2.1. Lịch sử phát hiện ra urani

Urani được nhà hóa học người Đức Martin Klaproth (1743 – 1817) phát hiện ra vào năm 1789 trong quá trình nghiên cứu quặng Pitchblend. Ông tìm thấy ở trong quặng có chứa một chất mà tính chất của nó không giống như sắt và kẽm. Ông cho đây là một nguyên tố mới. Ông đặt tên cho nó là Uranus (sao Thiên Vương) – một hành tinh mới được phát hiện vài năm trước đó. Song, những thí nghiệm sau đó của ông cho thấy đó chỉ là một loại oxit chứ không phải là nguyên tố tinh khiết. Mãi cho đến năm 1841, nhà hóa học người Pháp Eugene Melchior Peligot (1811 – 1900) mới tách được nguyên tố mới là urani. Ông đã thực hiện quá trình chuyển urani oxit về dạng urani clorua rồi khử hợp chất này bằng kali kim loại. Hoạt tính phóng xạ tự nhiên của urani được Henry Becquerel phát hiện ra vào năm 1896. Năm 1872, Mendeleev đã đưa ra giá trị

Bảng 5.3. Một số khoáng vật có chứa urani [2]

Khoáng vật	Thành phần hóa học	% urani
Uraninite	UO_2	45 – 85
Pitchblende	$UO_{2,2}$-$UO_{22,57}(U_2O_8)$	thay đổi
Carnotile	$K_2(UO_2)_2(VO_{2,67},nH_2O$	55
Autunide	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.nH_2O$	45 – 55
Tyuyamunide	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2.nH_2O$	50
Samarskite	(U, Y, Ca, Th, Fe) $(Nb, Ta)_2O_6$	8 – 16
Brannerite	$(U, Y, Ca, Th)_3Ti_5O_6$	ca. 40
Davidite	(U, Fe, Ce($(Ti, Fe, V, Cr)_3(O, OH)_7$	–
Kasolite	$Pb(UO_2)_2SiO_4.H_2O$	7 – 40
Uranophane	$Ca(UO_2)Si_2O_7.6H_2O$	57
Torbernite	$Cu(UO_2)(PO_4)_2.nH_2O$	50
Coffinte	$U(SiO_4)_x(OH)_{4x}$	–
Zeunerite	$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2.nH_2O$	50 – 53
Thucholite	Urani oxit và hiđrocabonat	thay đổi

5.2.2. Tính chất lý học của urani

Urani là nguyên tố hóa học nặng thứ hai (xếp sau Pu-244) tồn tại trong tự nhiên với số thứ tự Z là 92. Urani kim loại có màu óng ánh như bạc và sáng bóng; khối lượng riêng cao 19,05 g/cm^3; nhiệt độ nóng chảy 1132,2 ^oC, nhiệt độ sôi 4131^oC, có tính thuận từ. Urani kim loại mềm, dễ kéo thành sợi và dễ dát mỏng. Urani có 3 dạng thù hình α, β, γ. Ở dạng sạch, urani nhẹ hơn thép và không đủ độ cứng để cắt thủy tinh.

Dưới đây là bảng tóm tắt một số tính chất vật lý của urani kim loại.

Bảng 5.4. Một số tính chất vật lý của urani kim loại

Tính chất	
Phân loại nguyên tố	Thuộc họ phóng xạ actinit
Khối lượng riêng	19,05 g/cm^3
Nhiệt độ nóng chảy	1132,2°C
Nhiệt nóng chảy	12,6 kJ/mol
Hình dáng bề ngoài	Trắng bạc, óng ánh, mềm, dễ dát mỏng, dễ kéo sợi
Trạng thái oxi hóa	6, 5, 4, 3
Nhiệt độ sôi	4131°C
Bán kính hóa trị	142 pm
Bán kính ion	80(VI) pm, 97(IV) pm
Hằng số mạng	2,850 Å
Từ tính	Thuận từ

5.2.3. Đồng vị và tính chất hạt nhân của urani

Ngày nay đã phát hiện được 25 đồng vị của urani có số khối từ 217 ÷ 241 nhưng chỉ có 3 đồng vị tồn tại trong tự nhiên với hàm lượng có ý nghĩa là ^{238}U, ^{235}U, ^{234}U.

Tỷ lệ các đồng vị này trong hỗn hợp đồng vị của urani là 99,274%; 0,7204% và 0,00548% tương ứng. Tính chất hạt nhân chủ yếu được quan tâm là hàm lượng trong tự nhiên, chu kì bán rã, phương thức bị phá hủy, năng lượng phá hủy và tiết diện bắt nơtron. Tính chất hạt nhân của một số đồng vị urani được thống kê ở bảng dưới đây:

nguyên tử lượng của urani là 240 thay cho giá trị 120 trước đây và xếp nó vào nhóm VI của bảng hệ thống tuần hoàn.

Vào những năm đầu thế kỷ XX, sau khi phát hiện ra nguyên tố radi thì việc quan tâm chủ yếu đến quặng urani là tách thu nguyên tố radi để điều trị một số bệnh. Cho đến trước Chiến tranh Thế giới thứ hai, urani hầu như chỉ được ứng dụng cho công nghiệp sản xuất thép, thuốc nhuộm, thủy tinh màu. Số lượng thương mại toàn cầu chỉ vào khoảng vài trăm tấn/năm (ngày nay khoảng 50.000 tấn/năm). Urani sau này trở thành nguyên tố hóa học quan trọng bậc nhất của công nghệ hạt nhân khi hai nhà hóa học Đức Otto Hahn và F. Strassmann phát hiện ra sự phân hạch của ^{235}U dưới tác dụng của dòng nơtron. Nghiên cứu của Enrico Fermi và các tác giả khác được bắt đầu thực hiện vào năm 1934 đã đưa urani vào ứng dụng trong công nghiệp năng lượng hạt nhân và trong quả bom nguyên tử mang tên Little Boy. Cuốn sách giới thiệu chi tiết về urani (gồm một chương 450 trang) là một tác phẩm vĩ đại về các nguyên tố actinit và nguyên tố siêu urani của Grenthe được xuất bản vào năm 2006.

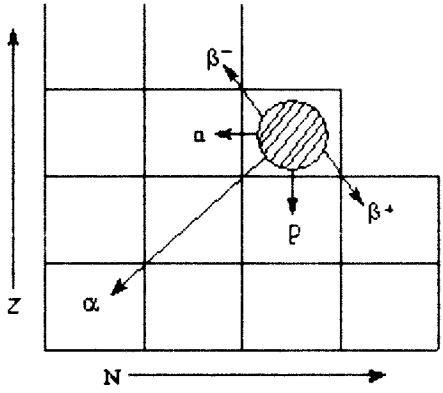
Sản lượng urani của thế giới vào năm 2009 là 50.572 tấn. Một phần ba sản lượng này thuộc về quặng của ba nước: Kazakhtan, Canada, Australia. Giá bán urani oxit cũng bắt đầu tăng mạnh ở giai đoạn từ 2001 đến 2007 (từ 7 USD/1 lb năm 2001 đến 137 USD/1 lb năm 2007) và sau đó giảm dần. Urani không phải là mặt hàng được buôn bán tự do trên thị trường như các kim loại khác nhưng gần như có sự đàm phán trực tiếp giữa người mua và người bán (trong đó vấn đề chính trị và kinh tế đóng một vai trò quan trọng).

Urani tồn tại khá phổ biến trong tự nhiên. Hàm lượng trung bình của urani trong vỏ Trái Đất là 2,4 phần triệu (2,4 μg U/gam) và trong nước biển vào khoảng 3,1 μg U/lít. Quặng phổ biến nhất có chứa urani là pitchlende (chủ yếu là U_3O_8), uraninit (chủ yếu ở dạng UO_2), carnotite $[K_2(UO_2).(VO_4).1\text{-}3H_2O]$, uranophane, coffinite $[U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}]$. Urani cũng có mặt trong một số khoáng vật khác nhưng ở hàm lượng thấp hơn.

Bảng 5.5. Một số tính chất hạt nhân của các đồng vị urani [4]

Đồng vị	Hàm lượng trong tự nhiên (% nguyên tử, % trọng lượng)	Chu kì bán rã (năm)	Phân hủy			Tiết diện bắt nơtron nhiệt (Barns σ_f)
			Cách thức	Năng lượng (MeV)	Sản phẩm	
^{232}U	Dạng vết	68,9	Phân hạch α	– 5,414	– ^{228}Th	73
^{233}U	Dạng vết	$1,595.10^5$	Phân hạch α	197,93 4,909	 ^{229}Th	47 $\sigma_f = 530$
^{234}U	0,00548 (0,00539)	$2,455.10^5$	Phân hạch α	187,78 4,859	 ^{230}Th	96
^{235}U	0,720 (0,711)	$7,04.10^8$	Phân hạch α	202,47 4,679	 ^{231}Th	95
^{236}U	Dạng vết	$2,342.10^7$	Phân hạch α	201,82 4,572	 ^{232}Th	5,1 $\sigma_f = 586$
^{238}U	99,274 (99,284)	$4,468.10^9$	Phân hạch α β^-	205,87 4,270	 ^{238}Pu	2,7

Ta đã biết ^{235}U và ^{238}U là các đồng vị phóng xạ đầu của 2 dãy phóng xạ. Mô hình phân rã phóng xạ chúng được mô tả ở hình 5.1.



Hình 5.1. Sơ đồ phân rã phóng xạ tổng quát

Các đồng vị chính của urani là các đồng vị phóng xạ, khi phân rã hoặc khi phân hạch sẽ phát ra các bức xạ hạt nhân. Cần chú ý rằng lượng các đồng vị tồn tại trong tự nhiên có thể thay đổi tùy thuộc vào nguồn gốc của quặng urani. Trước khi thực hiện các phép đo chính xác về lượng ^{235}U, người ta đều cho rằng lượng ^{235}U trong tự nhiên là một giá trị không đổi.

Vài chục năm trước đây, người ta đã phát hiện thấy sự thay đổi của lượng đồng vị ^{234}U (trạng thái mất cân bằng của ^{234}U).

Hãy xem dãy phóng xạ:

$$^{238}U \xrightarrow[\alpha]{} {}^{234}Th \xrightarrow[\beta]{} {}^{234}Pa \xrightarrow[\beta]{} {}^{234}U$$

Nếu 2 đồng vị của urani nằm trong cân bằng thế kỷ thì có thể xác định được hoạt độ phóng xạ α, nhưng lượng tương quan giữa chúng lại tỷ lệ nghịch với chu kì bán rã của chúng. Tỷ số:

$$\frac{245.000}{4,5.10^{9}} = 54,8.10^{-6} = \frac{\text{Số nguyên tử } ^{234}U}{\text{Số nguyên tử } ^{238}U}$$

Giá trị này cũng được tìm thấy ở một vài loại quặng chứa urani. Tuy nhiên, vào đầu năm 1963 người ta phát hiện ra rằng ở trong các mẫu môi trường, hai đồng vị này không nằm ở trạng thái cân bằng phóng xạ.

Sau đó, hiện tượng này được xem là khá phổ biến, tỷ số này thường cao hơn vài lần giá trị tính ở trạng thái cân bằng. Các mẫu nước của các suối nước nóng của Nhật Bản có tỷ số này gấp 51 lần so với các mẫu nước khác (Yamamoto, 2003). Kết quả này đã được Ivanovich (1994) giải thích khá chi tiết. Một cách đơn giản, xem như các nguyên tử urani đã chiếm một số vị trí nào đấy trong mạng lưới của khoáng vật. Khi hạt α được phát ra từ ^{238}U để tạo thành ^{234}U, các nguyên tử mẹ chịu hiệu ứng giật lùi nên vị trí của nó ở trong mạng của khoáng vật sẽ bị thay đổi một chút. Kết quả dẫn đến làm xuất hiện khuyết tật trong mạng. Nước khi tiếp xúc với khoáng vật sẽ hòa tan các nguyên tử urani (^{234}U) nằm gần với khuyết tật này. Kết quả là làm tăng lượng ^{234}U được chiết ra vào nước. Điều này được chứng minh rất rõ khi xem phổ α của các mẫu tự nhiên, pik ^{234}U thường lớn hơn pik ^{238}U hoặc khi phân tích phổ khối lượng.

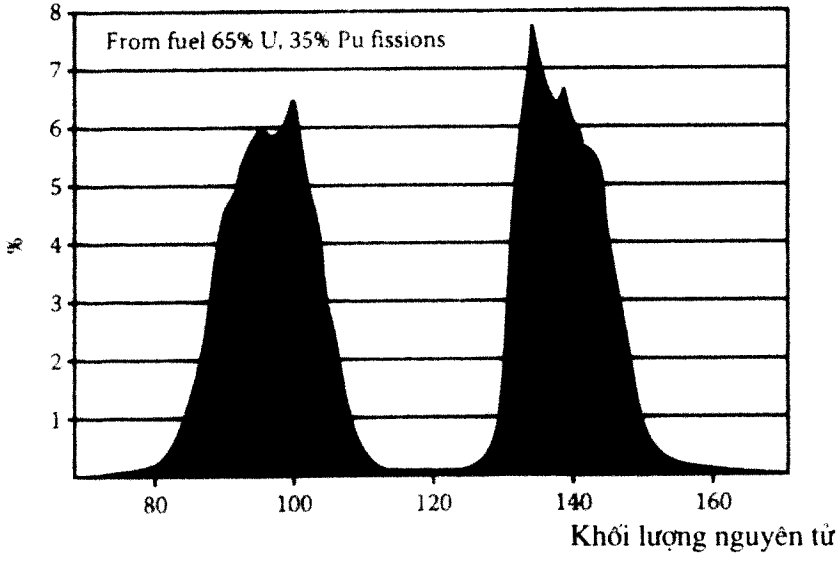
Tỉ số đồng vị $^{235}U/^{238}U$ hoàn toàn là hằng số trong các mẫu sa lắng trên mặt Trái Đất.

Urani chỉ đặc biệt được quan tâm sau năm 1939, khi mà các nhà khoa học người Đức O. Hahn và F. Strassmann đã phát hiện ra sự phân hạch của urani dưới tác dụng của nơtron. Một năm sau, các nhà vật lý Xô Viết G. N. Flerop và K. A. Petrogiac đã chứng minh rằng hạt nhân urani có thể tự phân chia. Năng lượng sinh ra trong quá trình phân hạch của hạt nhân urani là vô cùng lớn: 1 gam urani phân hạch có thể tạo ra năng lượng 20.000 kWh. Ngày nay urani vẫn là nhiên liệu chủ yếu trong lĩnh vực năng lượng hạt nhân.

Trong các nhiên liệu hạt nhân, sự phân bố khối lượng các mảnh phân hạch của nhiên liệu đã qua sử dụng phụ thuộc vào thành phần của nhiên liệu (xem hình 5.2).

Sự phân hạch urani bởi nơtron nhiệt dẫn đến tạo thành hai mảnh điển hình. Mảnh nhỏ có số khối từ 73 ÷ 110, mảnh lớn hơn có số khối từ 125 ÷ 162. Hai mảnh có xác suất tạo thành lớn nhất là mảnh có số khối là 90 (^{90}Sr) và 137 (^{137}Cs). Sự phân hạch bởi nơtron nhanh (ví dụ nơtron có năng lượng 14 MeV) thì biểu đồ phân bố các mảnh phân hạch không có 2 đỉnh như ở trường hợp trên mà chỉ có một đỉnh tương đối phẳng.

Cần chú ý rằng rất nhiều các mảnh phân hạch được hình thành ban đầu thường không bền (vì có số dư nơtron) và phát bức xạ β, γ. Trong một số trường hợp, ^{235}U bắt nơtron nhiệt nhưng không gây ra sự phân hạch mà dẫn đến hình thành ^{236}U (là đồng vị khá bền, có chu kì bán rã khoảng 23 triệu năm).



Hình 5.2. Hiệu suất tạo thành các sản phẩm phân hạch nhiên liệu MOX gồm 65% U và 35% Pu [4]

Nhiên liệu urani được phân chia thành ba loại: urani tự nhiên (NU), urani được làm giàu ở mức thấp (LEU) và urani được làm giàu ở mức cao (HEU). Trong các loại đó thì hàm lượng của đồng vị có khả năng phân hạch tự nhiên (^{235}U) là quan trọng nhất. Trong urani tự nhiên (NU), hàm lượng của đồng vị này vào khoảng 0,72% nguyên tử (hoặc 0,711% về trọng lượng). Trong LEU, hàm lượng ^{235}U vào khoảng 0,72% đến 20% và trong HEU, hàm lượng $^{235}U > 20\%$. Giá trị 20% là con số phân chia giữa LEU và HEU và nó được dựa trên dữ liệu nếu vũ khí hạt nhân sử dụng urani có hàm lượng $^{235}U \leq 20\%$ thì không hiệu quả. Chất thải hoặc phần sau của quá trình làm giàu đồng vị có chứa ^{235}U ít hơn so với urani tự nhiên được gọi là urani đã được làm nghèo (DU). Hàm lượng ^{235}U trong urani đã được làm nghèo thường vào khoảng 0,2% ÷ 0,4%.

Trong lò phản ứng hạt nhân nước nhẹ, nhiên liệu urani thường có hàm lượng ^{235}U vào khoảng 3 ÷ 5% (LEU). Một số loại phản ứng dùng cho nghiên cứu, sản xuất đồng vị để ứng dụng công nghiệp và y học thường sử dụng nhiên liệu loại LEU, đôi khi có hàm lượng ^{235}U đạt 19,75%. Một số loại vũ khí hạt nhân có thể phải dùng đến nhiên liệu urani có chứa 90% ^{235}U (HEU). Vì vậy, giá cả của nhiên liệu phụ thuộc mạnh vào hàm lượng ^{235}U của nó. Ngoài ra, còn có loại nhiên liệu mà trong đó urani được thu hồi từ thanh nhiên liệu đã qua sử dụng (kí hiệu Rep U). Loại này có chứa một số đồng vị của urani như ^{236}U, ^{232}U.

Urani có thể tạo thành các hợp kim với 70 nguyên tố khác nhau. Hợp kim phổ biến nhất của urani là hợp kim với Al (U-Al), hợp kim U-Mo, hợp kim U-Mo-Pt và hợp kim U-Nb.

5.2.4. Tính chất hóa học của urani

a) Cấu hình electron của nguyên tử

Urani có số thứ tự 92 nằm trong nhóm VI của bảng hệ thống tuần hoàn. Nguyên tử urani có cấu hình electron là [Rn] $7s^2$ $5f^3$ $6d^1$. Urani có các hóa trị: +3, +4, +5, +6 nhưng phổ biến nhất là +4, +6.

b) Tính chất hóa học

Urani là một nguyên tố hoạt động hóa học khá mạnh. Trong dãy điện hóa, nó đứng cạnh nhôm và berili. Urani có khả năng phản ứng với hầu hết các nguyên tố, trừ khí trơ.

Urani kim loại để ngoài không khí sẽ bị phủ một lớp oxit urani do tác dụng với oxi của không khí. Bột urani có thể tự bốc cháy trong không khí. Tương tác với oxi cho sản phẩm là UO_2 và U_3O_8.

Urani tương tác mãnh liệt với nước sôi hoặc hơi nước nóng để cho UO_2 theo phản ứng:

$$U + 2H_2O \longrightarrow UO_2 + 2H_2$$

Sau đó: $$2U + 3H_2 \longrightarrow 2UH_3$$

Phản ứng tổng cộng là:

$$7U + 6H_2O \xrightarrow{t^o} 3UO_2 + 4UH_3 \qquad (5.3)$$

Như vậy, khi sử dụng nhiên liệu hạt nhân cần phải chú ý biện pháp bảo vệ không cho nó tiếp xúc với nước ở trong lò phản ứng hạt nhân.

Urani phản ứng được với tất cả các halogen khi được đốt nóng. Phản ứng với nitơ ở 700°C cho nitrua, phản ứng với cacbon ở 1800°C ÷ 2400°C cho hợp chất cacbua, phản ứng với photpho ở 1000°C cho photphua, phản ứng với lưu huỳnh ở 500°C tạo thành sunfua.

Urani phản ứng với axit: Kim loại dạng thỏi phản ứng chậm với axit HNO_3 nhưng ở dạng bột thì phản ứng mãnh liệt đến mức có thể gây nổ.

Urani kim loại dễ dàng hòa tan trong HCl để cho muối UCl_3 và UCl_4. Phản ứng với HCl có nồng độ ≥ 2M chỉ tạo thành UCl_4. Khi tác dụng với HCl người ta thấy còn có sự tạo thành kết tủa màu đen khó tan được cho là urani hiđroxiclorua.

Ở nhiệt độ thường, urani không phản ứng với H_2SO_4 và $HClO_4$ nếu không có mặt chất oxi hóa. Phản ứng sẽ xảy ra nếu có mặt H_2O_2 hoặc HNO_3. Urani kim loại phản ứng chậm với H_2SO_4 đặc, nóng để tạo thành $U(SO_4)_2$. Nó chỉ phản ứng với $HClO_4$ nếu nồng độ $HClO_4 > 90\%$.

Urani kim loại chỉ phản ứng với các axit hữu cơ khi có mặt một lượng nhỏ HCl.

Urani hầu như không phản ứng với kiềm mạnh. Dung dịch kiềm có chứa H_2O_2 thì phản ứng được với urani để tạo thành các peuranat.

Hợp kim của urani cũng tham gia các phản ứng tương tự như urani kim loại.

5.2.5. Các hợp chất của urani

a) Urani oxit

Người ta đã biết những oxit sau đây của urani: UO_2, U_2O_5, U_4O_9, U_5O_{13}, U_3O_8, UO_3, $UO_4.xH_2O$, trong đó hợp chất U_2O_5 là giả bền. Khi nghiên cứu hệ urani-oxi cho thấy tồn tại một vài miền đồng thể có tỉ lệ urani/oxi thay đổi, ví dụ miền có thành phần UO_2 đến $UO_{2,25}$.

Các oxit phổ biến nhất của urani là UO_2, UO_3, U_3O_8 và uranyl peoxit (UO_4 hoặc $UO_2.O_2$). Tính chất chủ yếu của chúng được thống kê ở bảng dưới đây:

Bảng 5.6. Một số tính chất đặc trưng của các urani oxit [4]

Hợp chất	Tỷ khối (g/cm^3)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Màu sắc	Ứng dụng chính	Tính chất
UO_2	10,97	2827	Đen	Nhiên liệu hạt nhân	Không tan trong nước
UO_3	0,5÷8,7	200 – 650	Vàng da cam	Hợp chất trung gian trong chu trình nhiên liệu hạt nhân	Không tan trong nước
U_3O_8	8,38	1300	Xanh ô liu-đen	Sản phẩm thương mại	Không tan trong nước
$UO_4.nH_2O$			Vàng nhạt	Sản phẩm trung gian trong khai khoáng quặng urani	Tan trong nước.

Urani đioxit UO_2: UO_2 có trong tự nhiên ở các khoáng vật uraninite và pitchblende. Nó là chất bột màu đen (màu có thể thay đổi từ nâu → xám xanh → đen). Nó được điều chế bằng cách khử UO_3 với tác nhân H_2 hoặc CO ở 500°C ÷ 600°C. Nó cũng được tạo nên khi oxi hóa urani kim loại trong không khí ở 150°C ÷ 170°C. UO_2 bền nhiệt, không bị phân hủy khi đốt nóng hoặc hóa hơi. Tốc độ phản ứng của UO_2 với oxi phụ thuộc mạnh vào kích thước hạt của nó và nhiệt độ. Với bột UO_2 có kích thước nhỏ cỡ 0,1 μm thì phản ứng với oxi ở nhiệt độ phòng tạo nên $UO_{2,25}$ trong vòng một tháng, với hạt cỡ 1 μm thì bị oxi hóa rất chậm tạo nên $UO_{2,02}$, còn ở dạng viên nhỏ thì bền trong không khí ở nhiệt độ phòng.

UO_2 là một oxit bazơ, tương ứng với hiđroxit bazơ $U(OH)_4$. Urani đioxit bị hòa tan trong axit mạnh khi có mặt oxi không khí và tạo nên ion U^{4+}. Nếu tác dụng với HNO_3 sẽ tạo nên ion uranyl UO_2^{2+}. Urani đioxit hầu như không tác dụng với dung dịch loãng của các axit.

Ứng dụng của UO_2: Hợp chất này được sử dụng nhiều nhất để sản xuất nhiên liệu hạt nhân. Thông thường, bột UO_2 được nung kết tạo thành viên. Trong quá trình này cần lưu ý là ở 700°C khi có mặt oxi, nó có thể bị chuyển hoá thành U_3O_8.

Nhiên liệu hạt nhân là oxit hỗn hợp (MOX) gồm UO_2 và PuO_2 sẽ đóng vai trò quan trọng trong tương lai đối với nhà máy điện hạt nhân. UO_2 có thể bị florua hóa bởi HF, NH_4F, Freon (chất làm lạnh dùng trong các thiết bị làm lạnh) ở nhiệt độ cao để chuyển thành UF_4. Hợp chất UF_4 được gọi là "muối xanh" – một hợp chất trung gian trong quá trình sản xuất nhiên liệu hạt nhân.

UO_2 còn được dùng làm chất xúc tác cho các phản ứng hóa học, dùng trong công nghiệp bán dẫn, sản xuất pin điện, sản xuất thủy tinh và gốm màu. Tuy nhiên, urani là kim loại nặng, độc về mặt hóa học lẫn phóng xạ nên ngày nay người ta không còn dùng nó vào những ứng dụng này.

Quy trình công nghệ sản xuất UO_2: Để sản xuất ra UO_2 từ sản phẩm của thủy luyện quặng urani, người ta sử dụng hai phương pháp chủ yếu là phương pháp ướt và phương pháp khô.

+ Phương pháp ướt: Sản phẩm của thủy luyện quặng urani được tinh chế đến độ sạch hạt nhân bằng phương pháp chiết (thường sử dụng tác nhân chiết là tributylphotphat (TBP). Dung dịch uranyl nitrat thu được sau giải chiết được cô bay hơi để kết tinh $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$. Kết tủa amoni điuranat với NH_3 hoặc kết tủa amoni uranyl cacbonat với $NaHCO_3$. Các muối này sau đó được nhiệt phân để tạo thành UO_3 hoặc U_3O_8. Tiến hành khử các oxit này bằng hiđro để được UO_2.

+ Phương pháp khô: Sản phẩm thủy luyện quặng urani không qua tinh chế được tạo thành hạt rồi khử trực tiếp bằng H_2 ở nhiệt độ 540°C ÷ 650°C để được UO_2.

Urani trioxit: UO_3 là chất bột màu vàng da cam có tỉ khối 5,5 ÷ 8,7 g/cm^3, nhiệt độ nóng chảy là 200°C ÷ 600°C. Tỷ khối và nhiệt độ nóng chảy phụ thuộc mạnh vào dạng thù hình của nó (α, β, γ và δ) cũng như phụ thuộc vào phương pháp điều chế. UO_3 là sản phẩm trung gian quan trọng của chu trình nhiên liệu hạt nhân. UO_3 được điều chế

bằng cách nhiệt phân muối uranyl nitrat hoặc amoni điuranat, amoni uranyl cacbonat ở 350°C hoặc nung nóng $UO_4.nH_2O$ ở 400°C.

UO_3 là một oxit lưỡng tính, phản ứng với axit tạo thành muối uranyl. Phản ứng với kiềm tạo thành muối uranat Me_2UO_4 hoặc poliuranat. $Me_2U_2O_7$, $Me_2U_4O_{13}$ và các poliuranat khác (Me là kim loại kiềm hoặc amoni).

Dưới tác dụng của chất khử, UO_3 sẽ chuyển thành UO_2. Đây là công đoạn quan trọng trong chu trình nhiên liệu hạt nhân.

Khi phản ứng với H_2O sẽ tạo nên một vài loại hiđrat. Các hiđrat này không bền nhiệt và bị mất nước khi đun nóng.

UO_3 phản ứng với HF hoặc HCl sẽ tạo nên uranyl florua (UO_2F_2) và uranyl clorua (UO_2Cl_2) tương ứng. Nếu có mặt tác nhân khử thì sẽ tạo nên UF_4 và UCl_4. UO_3 phản ứng với F_2 cho UF_6.

Đốt nóng UO_2 hoặc U_3O_8 trong khí quyển oxi cũng thu được UO_3. Một trong những tính chất được quan tâm nhất của UO_3 là tính lưỡng tính, phản ứng với axit hoặc bazơ sẽ tạo nên UO_4^{2-} hoặc UO_2^{2+}. Oxit UO_3 có thể tan trong các dung dịch axit mạnh để tạo nên ion uranyl là loại dễ dàng tan được trong một vài loại hợp chất hữu cơ như điethylete, TBP. Có thể ứng dụng tính chất này để tách urani khỏi các cấu tử có trong thanh nhiên liệu đã qua sử dụng hoặc trong quá trình làm sạch quặng urani.

Triurani octaoxit U_3O_8: Loại oxit này tồn tại trong tự nhiên ở quặng pitchblende. U_3O_8 được hình thành khi oxi hóa một số hợp chất của urani như UO_2, muối urani hóa trị IV hoặc VI, urani kim loại bằng cách đốt nóng chúng trong không khí (khô hoặc ướt) ở nhiệt độ 800°C ÷ 900°C hoặc đốt nóng UO_3 ở nhiệt độ 500°C.

U_3O_8 có màu từ xanh oliu đến đen (màu phụ thuộc vào điều kiện điều chế). Tỷ khối là 8,3 g/cm^3, nhiệt độ nóng chảy là 1150°C. Đây là một trong những hợp chất bền nhất của urani.

U_3O_8 chỉ tan trong dung dịch đặc của các axit mạnh. Khi tác dụng với HCl hoặc H_2SO_4, sản phẩm thu được là hỗn hợp các muối urani có hóa trị IV và hóa trị VI, còn phản ứng với HNO_3 chỉ tạo thành muối urani hóa trị VI.

b) Urani florua

Urani có thể tạo thành nhiều hợp chất với halogen như: UF_3, UF_4, UF_5, UF_6; UCl_3, UCl_4, UCl_5, UCl_6; UBr_3, UBr_4; UI_3, UI_4. Trong các urani halogenua thì UF_4, nhất là UF_6 có tầm quan trọng đặc biệt.

Urani tetraflorua UF_4: UF_4 là nguyên liệu quan trọng để điều chế nhiên liệu hạt nhân. Nó là chất rắn màu xanh (nên còn được gọi là muối xanh), có áp suất hơi rất thấp. Tỷ khối của UF_4 dao động từ 2 ÷ 4,5 g/cm^3 phụ thuộc vào phương pháp điều chế và nguyên liệu ban đầu.

Điều chế UF_4: UF_4 được điều chế bằng nhiều phương pháp khác nhau như sau:

+ Kết tủa ion U^{4+} trong dung dịch bằng ion F^-. Sản phẩm thu được là $UF_4.nH_2O$ (n = 0,5 ÷ 2,5). Các phân tử nước rất khó bị tách khỏi hợp chất này. UF_4 khan được điều chế bằng tác dụng của HF với UO_3 ở 550°C. Có thể thay HF bằng tác nhân flo hóa như $C_2Cl_4F_2$, CCl_2F_2, $CClF_3$, $CHCl_2F$.

+ Khử UF_6 bằng H_2 hoặc các tác nhân khử khác.

+ Phương pháp tốt nhất để điều chế UF_4 khan là đi từ $UO_4.2H_2O$ theo sơ đồ sau:

$$UO_4.2H_2O \xrightarrow{250^oC} UO_3 \xrightarrow[600^oC]{H_2} UO_2 \xrightarrow[150^oC]{NH_4HF_2}$$

$$NH_4UF_5 \xrightarrow{\text{Nhiệt phân}} UF_4$$

Tính chất của UF_4: UF_4 không tan trong nước cũng giống như các hợp chất hóa trị IV khác của urani.

UF_4 bị thủy phân bởi hơi nước ở nhiệt độ cao:

$$UF_4 + 2H_2O \xrightleftharpoons{t^o,200^oC} UO_2 + 4HF \qquad (5.4)$$

Nếu có mặt oxi thì có thể tạo nên sản phẩm UO_2F_2.

Đun nóng UF_4 trong không khí khô ở 300°C có thể dẫn đến tạo thành U_3O_8.

UF_4 phản ứng với oxi khô tinh khiết ở 800°C để tạo thành UF_6 mà không cần sử dụng F_2 theo phản ứng:

$$2UF_4 + O_2 \longrightarrow UF_6 + UO_2F_2 \quad (5.5)$$

$$UF_4 + F_2 \xrightarrow{250-401^\circ C} UF_6 \quad (5.6)$$

Sản phẩm phụ của phản ứng này có thể là sản phẩm trung gian không bay hơi kiểu UF_{4+x} ($x = 0 \div 2$). Các tác nhân flo hóa như ClF_3 hoặc BrF_3 có thể phản ứng với UF_4 ở nhiệt độ thấp hơn so với phản ứng trên để tạo nên UF_6.

UF_4 không phản ứng với các axit HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 ở nhiệt độ thường nhưng có thể phản ứng với axit H_3PO_4, H_2SO_4 đậm đặc và nóng để tạo nên $U_3(PO_4)_4$, $U(SO_4)_2$. UF_4 tan dễ dàng trong axit HNO_3, $HClO_4$ khi có mặt axit boric để tạo nên ion UO_2^{2+}.

UF_4 phản ứng với dung dịch kiềm nóng sẽ tạo nên urani hiđroxit. Nó có thể tạo phức bền với NH_4F như NH_4UF_5 hoặc Na_2UF_6.

c) Urani hexaflorua UF_6

Đây là hợp chất được nghiên cứu tương đối kỹ và khá rộng rãi, vì nó là một hợp chất chủ yếu của urani có áp suất hơi cao ở nhiệt độ phòng. UF_6 được xem là nguyên liệu thô cần thiết cho tất cả các quá trình làm giàu đồng vị để sản xuất urani thương mại.

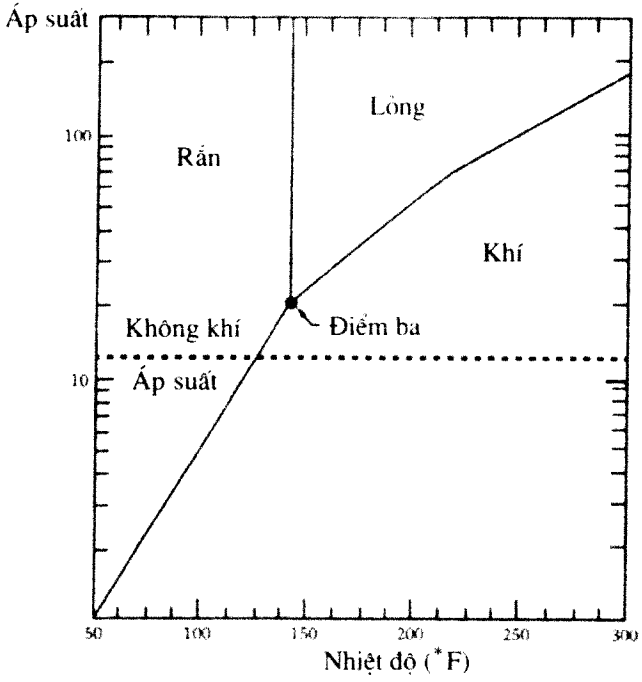
UF_6 là chất rắn đơn tà màu trắng và có thể thăng hoa chuyển trực tiếp sang thể khí (ở áp suất khí quyển và 56,5°C). Khi được đốt nóng trong bình kín, nó sẽ nóng chảy ở 64,05°C.

Giản đồ pha của UF_6 được biểu diễn ở hình 5.3.

UF_6 được điều chế bằng thực hiện phản ứng:

$$UF_4 + F_2 \longrightarrow UF_6 \quad (5.7)$$

Thực tế có thể thực hiện phản ứng của các tác nhân flo hóa mạnh như ClF_3, BrF_5,... với bất kỳ hợp chất nào của urani (kim loại, axit, khoáng chứa urani...) ở những điều kiện xác định. Về mặt hóa học, tính chất quan trọng nhất của UF_6 là khả năng phản ứng với các tác nhân oxi hóa và với các hợp chất hữu cơ, hơi nước và một số hợp chất khác.



Hình 5.3. Giản đồ pha của UF_6 [4]

UF_6 có thể tạo thành dung dịch bền với một số dung môi hữu cơ (chủ yếu là hiđrocacbon đã được florua hóa hoặc HF, halogen florua). UF_6 có thể phản ứng với một số khí khô như etanol, ete, benzen ở nhiệt độ phòng. UF_6 không phản ứng với một số khí khô khác như N_2, O_2, CO_2, Cl_2, Br_2. Khi phản ứng với chất khử sẽ cho UF_4. UF_6 bị thủy phân theo phương trình:

$$UF_6 + 2H_2O \longrightarrow UO_2F_2 + 4HF \qquad (5.8)$$

Trong không khí ẩm cũng xảy ra phản ứng trên. Nếu đựng UF_6 trong bình thủy tinh ẩm thì HF sinh ra sẽ phá hủy bình theo phản ứng:

$$SiF_6 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O \qquad (5.9)$$

H_2O sinh ra lại phân hủy UF_6, cứ thế tiếp tục cho đến khi toàn bộ UF_6 bị phân hủy. Vì vậy, không được dùng bình thủy tinh để đựng UF_6.

Nếu trong bình có chứa NaF thì sự thủy phân sẽ bị dừng lại vì NaF hấp phụ cả HF và H_2O để tạo nên NaF.HF, $NaF.2H_2O$. Như vậy, nếu có NaF thì có thể dùng bình thủy tinh để chứa UF_6.

UF_6 có khả năng phản ứng được với hầu hết kim loại theo phản ứng:

$$M + UF_6 \longrightarrow MF_2 + UF_4 \quad (5.10)$$

Giống như axit Lewis, UF_6 có thể tạo muối kép rắn với nhiều florua vô cơ dạng khí hoặc dạng rắn như tạo thành muối $NaUF_7$, Na_2UF_8 với NaF.

$$NaF + UF_6 \longrightarrow Na_2UF_8 \quad (5.11)$$

Tính chất được quan tâm nhất của UF_6 là vai trò của nó trong quá trình làm giàu đồng vị urani (làm giàu bằng phương pháp khuếch tán khí hoặc ly tâm khí). Nó vừa là sản phẩm và cũng là phần thải của quá trình này. Trong quá trình làm giàu thì dạng hóa học của nó không thay đổi mà chỉ thay đổi thành phần đồng vị của urani.

Vì vai trò quan trọng của UF_6 trong công nghệ hạt nhân nên đã có những hướng dẫn rất chi tiết về an ninh, an toàn cũng như về các phương pháp sản xuất, đóng gói, cất giữ, vận chuyển nó.

Chuyển hóa urani oxit thành urani hexaflorua: Như trên đã nêu, UF_6 có vai trò quan trọng trong quá trình làm giàu đồng vị của urani. Trong chu trình nhiên liệu hạt nhân có công đoạn chuyển hóa UO_2 sang UF_6. Có hai phương pháp chuyển hóa là phương pháp ướt và phương pháp khô.

+ Phương pháp chuyển hóa ướt: Khử ion urani hóa trị VI thu được từ công đoạn tinh chế urani về ion urani hóa trị IV bằng phương pháp hóa học hoặc bằng phương pháp điện hóa. Kết tủa U(IV) dưới dạng $UF_4.(3/4)H_2O$ bằng HF ở $90^oC \div 100^oC$. Nung kết tủa để loại H_2O và thu lấy UF_4 ở dạng khan. Thực hiện phản ứng flo hóa UF_4 trong thiết bị phản ứng ngọn lửa hoặc tầng sôi. UF_6 được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng khi làm lạnh.

+ Phương pháp chuyển hoá khô: Nguyên liệu đầu là UO_2. Cho HF khô phản ứng với bột UO_2 để thu UF_4. Vì phản ứng dị thể nên cần được thực hiện trong các thiết bị phản ứng tầng sôi hoặc lớp động. Để thu được hiệu suất chuyển hóa cao, người ta thường ghép nhiều thiết bị phản ứng nối tiếp nhau. Trong thiết bị phản ứng lớp động có hai vùng phản ứng: một vùng để khử UO_3 hoặc U_3O_8 bằng hiđro và vùng còn lại để thực hiện

phản ứng của HF với UO_2 mới sinh. Ưu điểm của phương pháp này là UO_2 mới sinh có hoạt tính cao nên phản ứng gần như hoàn toàn với HF ở 550°C ÷ 650°C. Việc flo hóa UF_4 tiếp theo tương tự như phương pháp ướt.

Chuyển hóa UF_6 thành UO_2: Để chuyển hóa UF_6 (trong đó urani đã được làm giàu đồng vị ^{235}U) thành UO_2 (hợp chất có hoạt tính thiêu kết cao để ép và thiêu kết thành viên nhiên liệu), người ta sử dụng hai phương pháp: Phương pháp ướt và phương pháp khô.

Vì đây là công đoạn làm việc với urani đã được làm giàu đồng vị ^{235}U nên sự an toàn tới hạn cần được chú trọng đặc biệt. Phải có biện pháp đảm bảo chắc chắn không xảy ra phản ứng phân hạch do đạt đến khối lượng tới hạn. Khối lượng tới hạn phụ thuộc vào mức độ làm giàu ^{235}U, mức độ làm chậm và kích thước hình học của thiết bị. Người ta thường đặt các thanh hấp thụ nơtron bằng cacbit bo (B_4C) hoặc cadimi kim loại vào trong thùng chứa hoặc các thiết bị phản ứng.

+ Phương pháp ướt: Nguyên tắc của phương pháp là chuyển UF_6 vào dung dịch để phản ứng với tác nhân tạo hợp chất khó tan của urani. Dung dịch còn lại chứa ion F^- thường được kết tủa với nước vôi để thu CaF_2 hoặc được chuyển sang các nhà máy sản xuất các hợp chất hữu cơ có chứa flo.

Phương pháp kết tủa amoni điuranat (ADU):

Phương pháp này được phát triển vào những năm 50 của thế kỷ trước. Nhược điểm là UO_2 thu được vẫn còn chứa 2% (về khối lượng) florua nên không dùng ngay để ép và thiêu kết được mà phải xử lý tiếp. Ngày nay người ta không dùng phương pháp này nữa. Trong phương pháp này, UF_6 được hóa hơi và thủy phân bằng nước theo phản ứng:

$$UF_6 + 2H_2O \longrightarrow UO_2F_2 + 4HF \qquad (5.12)$$

Cho NH_3 phản ứng với dung dịch UO_2F_2 để tạo kết tủa:

$$UO_2F_2 + 8HF + 14NH_3 + 3H_2O \longrightarrow$$
$$(NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 12NH_4F \qquad (5.13)$$

Kết tủa được tinh chế tiếp để loại ion F^- rồi sau đó được làm khô ở 200°C, nhiệt phân ở 350°C ÷ 500°C để thu UO_3 hoặc U_3O_8. Khử các oxit

này bằng hiđro để thu UO_2. Bột UO_2 thu được có thể tự bốc cháy. Vì vậy, sau khi làm nguội trong môi trường khí khử xuống dưới 100°C, sản phẩm phải được oxi hóa nhẹ và kiểm soát bằng không khí.

Phương pháp kết tủa amoni uranyl cacbonat (AUC): Phương pháp này được phát triển ở Đức vào những năm 1960. Nguyên tắc của phương pháp là cho đồng thời UF_6, CO_2, NH_3 vào dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ đã được đun nóng ở 70°C để tạo kết tủa theo phản ứng:

$$UF_6 + 3H_2O + CO_2 + NH_3 \longrightarrow$$

$$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]\downarrow + 6NH_4F \qquad (5.14)$$

Lọc kết tủa và rửa bằng dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ rồi sấy khô ở 200°C. Sản phẩm thu được chỉ chứa dưới 0,05% florua.

Trong lò tầng sôi, ở nhiệt độ 500 ÷ 700°C, dùng luồng hơi nước làm môi trường tạo lớp sôi. Kết tủa $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ bị nhiệt phân thành UO_3, sau đó bị khử bởi H_2 để chuyển thành UO_2. Nhờ nhiệt độ cao và tác dụng của hơi nước, hàm lượng florua trong sản phẩm chỉ còn dưới 100 ppm.

+ Phương pháp khô: Nguyên tắc của phương pháp là cho UF_6 phản ứng với hơi nước để thu UO_2F_2 ở thể rắn. Khử chất rắn này trong lò lớp động hoặc lò quay để thu UO_2. Bột UO_2 thu được thường chứa ít florua.

5.2.6. Ion urani trong dung dịch

Trong dung dịch, urani có thể tồn tại dưới dạng các ion sau đây: U^{3+}, U^{4+}, UO_2^+, UO_2^{2+}. Các ion này dễ bị thủy phân trong dung dịch và mức độ thủy phân của chúng giảm dần theo trật tự:

$$U^{4+} > UO_2^{2+} > U^{3+}.$$

a) Ion U^{3+}

Ion này được hình thành trong dung dịch khi hòa tan UCl_3 trong nước hoặc khử điện hóa ion urani hóa trị cao hơn trên catôt. Ion này không bền và phản ứng ngay với nước theo phương trình:

$$2U^{3+} + 2H_2O \longrightarrow 2U^{4+} + H_2 + 2OH^- \qquad (5.15)$$

b) Ion U^{4+}

Ion này được hình thành khi hòa tan các tetrahalogenua trong nước. Cũng có thể oxi hóa U^{3+} để thành U^{4+}.

Ion U^{4+} bền nhưng bị thủy phân mạnh trong dung dịch nước:

$$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons U(OH)^{3+} + H^+ \qquad (5.16)$$

Môi trường axit cản trở sự thủy phân này. Ion U^{4+} phản ứng với các ion oxalat, pyrophotphat, hypophotphit, cupheronat, hiđroxyl tạo thành hợp chất khó tan.

c) Ion UO_2^+

Ion này được điều chế trong dung dịch bằng cách khử điện hóa ion UO_2^{2+} hoặc bằng cách hòa tan UCl_5 trong nước. Nó kém bền nhất trong các dạng ion chứa urani, chỉ bền ở pH = 2,5. Ở pH > 2,5 nó bị thủy phân mạnh. Ở pH < 2,5, ion UO_2^+ tự oxi hóa - khử theo phương trình:

$$2\,UO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + U^{4+} + 2H_2O \qquad (5.17)$$

d) Ion UO_2^{2+}

Ion này được hình thành trong dung dịch khi oxi hóa các trạng thái oxi hóa thấp hơn của urani. Khi bị thủy phân, nó tạo ra nhiều loại phức đa nhân:

$$2\,UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons U_2O_5^{2+} + 2H^+ \qquad (5.18)$$

$$UO_2^{2+} + U_2O_5^{2+} + H_2O \rightleftharpoons U_3O_8^{2+} + 2H^+ \qquad (5.19)$$

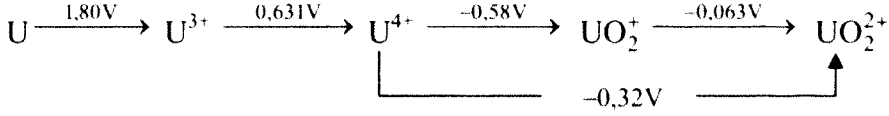
$$U_3O_8^{2+} + H_2O \rightleftharpoons U_3O_8(OH)^+ + H^+ \qquad (5.20)$$

Sự thủy phân tiếp theo dẫn đến tạo thành $U_3O_8(OH)_2$ hoặc $U_3O_8(OH)_4^{2-}$.

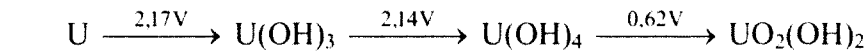
Trong môi trường axit, sự thủy phân của UO_2^{2+} bị cản trở. Vì vậy, ion này sẽ bền trong dung dịch có pH đủ thấp.

e) Sự chuyển trạng thái oxi hóa - khử của urani

Thế chuyển trạng thái oxi hóa - khử của urani trong dung dịch $HClO_4$ 1M ở 25°C trong môi trường axit được chỉ ra ở sơ đồ:



Còn ở môi trường kiềm:



5.2.7. Sự tạo phức của urani

Ion U^{4+} và UO_2^{2+} tạo ra một lượng lớn ion phức và hợp chất phức. Điện tích dương càng lớn thì khả năng tạo phức càng lớn. Ion U^{4+} có thể tạo nên các ion phức tích điện dương với các anion axit như: UI_3^+, UBr_3^+, UCl_2^{2+}, $U(SO_3)^{2+}$, $U(SCN)^{2+}$. Hằng số bền của phức giữa U^{4+} với các ion halogenua nhỏ hơn hàng chục đến hàng trăm lần so với phức được tạo bởi ion SO_4^{2-}, SCN^-.

Trong môi trường axit, U^{4+} cũng có thể tạo nên ion phức mang điện âm như $U(C_2O_4)_4^{4-}$, $U(SO_4)_4^{4-}$, UF_8^{4-}, UCl_6^{2-}, $U(NO_3)_6^{2-}$. Hợp chất phức cũng có thể được tạo thành với các axit cacbonic, xitric, malic, lactic và các axit hữu cơ khác. Ion U^{4+} phản ứng với axetylaxetonat và các đixeton khác tạo nên các phức tan được trong các dung môi hữu cơ.

Bảng 5.7. Hằng số cân bằng của phản ứng $U^{4+} + nA \rightleftharpoons UA_n^{4-n}$ ở 25°C và lực ion trong dung dịch μ = 2,0 [2]

Anion	Hằng số cân bằng khi n = 1 $(mol/l)^{-1}$	Hằng số cân bằng khi n = 2 $(mol/l)^{-1}$
Cl^-	1,21	1,14
SCN^-	31	130
SO_4^{2-}	330	7400

Mặc dù có kích thước lớn, điện tích nhỏ nhưng ion uranyl UO_2^{2+} lại có khả năng tạo nên nhiều ion phức. Điều này được giải thích là các phối tử đã liên kết với kim loại qua liên kết cộng hóa trị. Những ion phức này thường mang điện âm như $UO_2F_3^-$, $UO_2F_5^{3-}$, $UO_2F_6^{4-}$, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $UO_2(CN)_4^{2-}$.

Ion UO_2^{2+} tạo phức yếu với ion Cl^-, Br^-, NO_3^-. Phức $UO_2(NO_3)_3^-$, $UO_2(NO_3)_4^{2-}$, $UO_2Cl_4^{2-}$ chỉ được hình thành trong dung dịch muối tương ứng có nồng độ cao.

Hằng số cân bằng của một số phản ứng tạo ion phức của ion UO_2^{2+} được ghi ở bảng dưới đây:

Bảng 5.8. Hằng số cân bằng của phản ứng $UO_2^{2+} + nA^- \rightleftharpoons UO_2A_n^{2-n}$ ở 20°C và lực ion μ = 1,0 [2]

Anion	Hằng số cân bằng ở		
	n = 1 $(mol/l)^{-1}$	n = 2 $(mol/l)^{-2}$	n = 3 $(mol/l)^{-3}$
F^-	$3,9.10^4$	$8,6.10^7$	$3,1.10^{10}$
Cl^-	0,8	–	–
Br^-	0,5	–	–
NO_3^-	0,5	–	–
SO_4^{2-}	50	350	2.500
CH_3COO^-	240	23.000	$2,2.10^6$
SCN^-	5,7	5,5	15

Trong công nghiệp, phản ứng tạo phức của urani được sử dụng rộng rãi là phản ứng với axit octhophotphoric:

$$UO_2^{2+} + nH_3PO_4 \rightarrow UO_2H_2(PO_4)_n^{2-3n+x} + 3(n-x)H^+ \qquad (5.21)$$

Ở đây n = 1, 2, 3,4, 5 và x = 0, 1, 2... Ví dụ như phức $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2H_3PO_4^{2+}$. Muối UO_2X_2 tạo với thiore phức $UO_2X_22CS(NH_2)_2$.

Nhiều phức hỗn hợp của UO_2^{2+} cũng được tạo thành như:

$$Me^I[(UO_2)_2(OH)(CO_3)_3(H_2O)_5]$$

$$Me^I[UO_2(C_2O_4)(SCN)(H_2O)_2]$$

$$Me^I{}_2[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)(H_2O)_2]$$

Các phức chất này có thể được chiết chọn lọc với nhiều dung môi hữu cơ.

Urani peoxit trong dung dịch oxalat có thể tạo thành $[(UO_2)_2(O_2)(C_2O_4)_3]^{6-}$.

5.2.8. Một số hợp chất khác của urani trong công nghiệp hạt nhân

Ion uranyl UO_2^{2+} có vai trò đặc biệt quan trọng trong việc tách, làm giàu các khoáng chứa urani cũng như làm sạch các hợp chất chứa urani. Các axit có tính oxi hóa mạnh như axit nitric có thể tạo nên ion uranyl hóa trị 6 bền. Ion này dễ dàng được chiết bởi các tác nhân tạo phức như tributylphotphat (TBP). Các hợp chất uranyl nói chung dễ tan trong nước và nồng độ của nó có thể đến vài trăm gam urani/lit. Uranyl nitrat có độ tan là 660g/L. Uranyl axetat, uranyl sunphat, uranyl clorua, uranyl photphat là muối có màu vàng và thường ngậm nước.

a) Amoni điuranat $(NH_4)_2U_2O_7$ (ADU)

Hợp chất này được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị chuyển hóa urani để kết tủa urani từ dung dịch uranyl nitrat sạch bằng phương pháp sục khí NH_3 (cùng với CO_2 đối với AUC). Mặc dù urani ở trạng thái hóa trị VI nhưng kết tủa vẫn từ từ được hình thành trong dung dịch. Ưu việt của việc sử dụng ADU hoặc AUC là khi phân hủy ở nhiệt độ cao đều cho UO_3 và sản phẩm khí sinh ra là NH_3 hoặc CO_2 đều có thể tái sử dụng được. Hợp chất ADU và AUC đôi khi còn được gọi là bánh vàng "yellow cake" nên cần chú ý để tránh nhầm lẫn với U_3O_8 (có cùng tên gọi).

b) Uranyl nitrat $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$

Hợp chất này được điều chế bằng phản ứng của HNO_3 với các hợp chất của urani. Nó có vai trò quan trọng trong các thiết bị chuyển hóa urani

(UCF) và trong quá trình xử lý thanh nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng. Ở dạng tinh thể nó có màu vàng xanh. Trong dung dịch nó có màu vàng trong suốt. Tan được trong etanol, axeton và ete nhưng không tan trong các dung môi thơm và cloroform. Do vậy, dung dịch uranyl nitrat thường được dùng để thu hồi urani từ các quá trình sản xuất trong công nghiệp như: Quặng có độ giàu cao, các chất thải rắn không tan... Khi uranyl nitrat được chiết từ dung dịch nước lên pha hữu cơ thì 2 đến 4 phân tử H_2O của nó cũng được chiết lên. Trong công nghiệp chiết, làm sạch urani bằng TBP và đietylete thì các hợp chất phức sau đây được hình thành trên pha hữu cơ: $[(UO_2)_2(NO_3)_2.2TBP.nH_2O]$, $[(UO_2)_2(NO_3)_2.(C_2H_5)_2O.3H_2O]$.

c) Phức uranyl cacbonat

$Na_4[(UO_2)_2(CO_3)_3]$ (thu được khi ngâm chiết quặng urani với Na_2CO_3) và amoni uranyl cacbonat (AUC) - $(NH_4)_4[(UO_2)_2(CO_3)_3]$. Hai hợp chất này được dùng để kết tủa urani trong các thiết bị chuyển hóa urani - một công đoạn quan trọng của chu trình nhiên liệu hạt nhân (NFC). Các phức cacbonat này có tác dụng làm sạch urani khỏi một số kim loại như Fe, Al, Cr, Ni và các kim loại kiềm thổ. Các kim loại này khi đó được kết tủa dưới dạng hiđroxit hoặc oxicacbonat. Phương pháp làm sạch này dựa trên ảnh hưởng của nồng độ amoni cacbonat đến độ tan của muối urani. Khi đốt nóng AUC ở 300°C đến 500°C, nó bị phân hủy thành UO_3, NH_3, CO_2 và H_2O còn khi đốt nóng ở 700°C đến 800°C trong chân không sẽ tạo nên UO_2 (NH_3 đóng vai trò như chất khử). Độ tan của AUC giảm rõ rệt khi trong dung dịch có mặt amoni cacbonat. Ví dụ, ở 50°C độ tan của AUC khi không có amoni cacbonat là 119,3 g/L và sẽ giảm xuống còn 0,5 g/L nếu dung dịch chứa 35% amoni cacbonat. Các phức cacbonat cũng có vai trò trong hệ sinh học và làm sạch máu khi cơ thể bị nhiễm hóa chất chứa urani.

d) Urani tetraclorua UCl_4

Hợp chất này là nguyên liệu ban đầu trong quá trình làm giàu đồng vị ^{235}U. Nó ở dạng tinh thể màu xanh đen, dễ bị oxi hóa trong không khí và

bị phân hủy bởi H_2O nên phải bảo quản nó ở trong bình kín hoặc ở trong khí trơ và khô. Hợp chất này được điều chế bằng phản ứng của UO_3 với hexacloropropen hoặc bằng phản ứng trực tiếp của clo với urani.

$$U + 2Cl_2 \rightleftharpoons UCl_4 \qquad (5.22)$$

hoặc

$$7Cl_2 + 2UH_3 \longrightarrow 2UCl_4 + 6HCl \qquad (5.23)$$

Tỷ khối của UCl_4 là 4,725 g/cm^3, nhiệt độ nóng chảy là 590°C và nhiệt độ sôi là 791°C. Nếu dùng H_2 khử UCl_4 sẽ được sản phẩm là UCl_3.

e) Urani hiđrua

Hợp chất này được điều chế bằng phản ứng:

$$3\ H_2 + 2\ U \xrightarrow{250^\circ - 300^\circ C} 2\ UH_3 \qquad (5.24)$$

Sản phẩm thu được ở dạng bột mịn và là nguyên liệu đầu để điều chế các hợp chất khác nhau của urani.

f) Urani cacbua

UC và UC_2 được điều chế bằng phản ứng của CO với urani nóng chảy. Chúng ở dạng tinh thể có màu xám, nóng chảy ở 2790°C và 2350°C tương ứng. Hợp chất U_2C_3 cũng tồn tại và nó bị phân hủy 1700°C. Về nguyên tắc thì urani cacbua có thể thay thế urani oxit trong nhiên liệu hạt nhân.

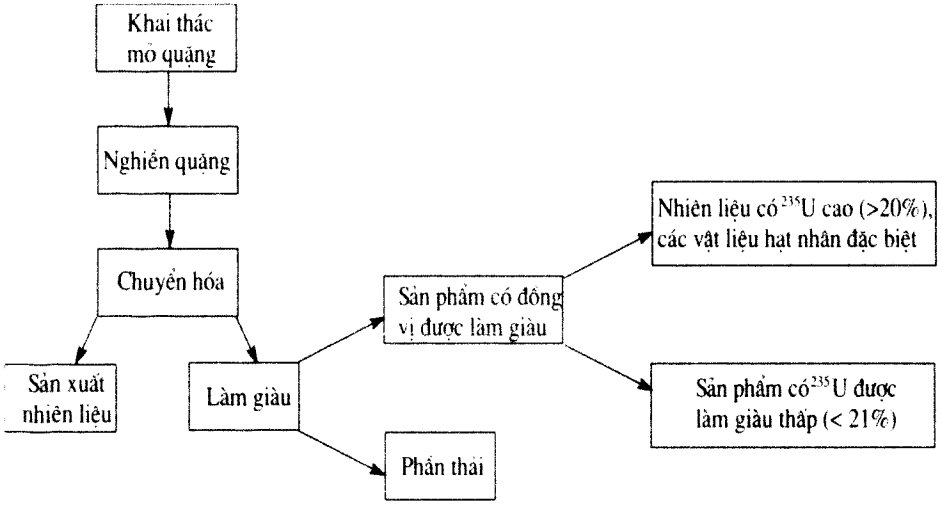
g) Urani nitrua

UN và U_2N_3 có dạng tinh thể hình cầu và có nhiệt độ nóng chảy hoàn toàn tương tự như hợp chất cacbua (UN nóng chảy ở 2815°C và có tỉ khối 14,3 g/cm^3). Chúng được tạo thành từ phản ứng của nitơ với urani.

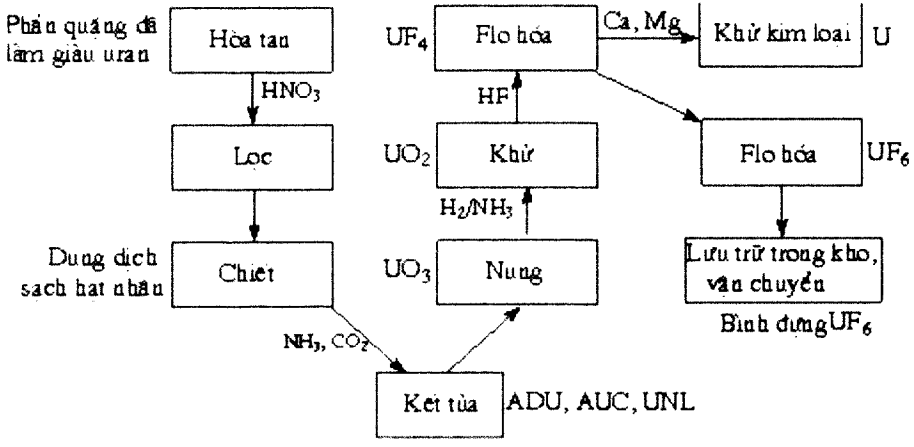
5.2.9. Urani trong chu trình nhiên liệu hạt nhân

a) Chu trình nhiên liệu hạt nhân

Dưới đây là sơ đồ tổng quát của chu trình nhiên liệu hạt nhân và các giai đoạn chính của quá trình chuyển hóa urani (ở đây quặng giàu urani được chuyển hóa thành UO_2):



Hình 5.4. Sơ đồ tổng quát của chu trình nhiên liệu hạt nhân



Hình 5.5. Các giai đoạn chính của quá trình chuyển hóa urani (UNL: urani nitrat lỏng) [4]

Trên thực tế, có nhiều thay đổi trong chu kì nhiên liệu ở mỗi một giai đoạn chủ yếu. Sản phẩm được gọi là giàu urani (đôi khi còn gọi là bánh vàng) có chứa 65% ÷ 85% U_3O_8, thường được vận chuyển đến nhà máy chuyển hóa urani. Tại đây sản phẩm giàu urani được hòa tan, làm giàu và làm sạch rồi chuyển hóa sang dạng phù hợp để sản xuất nhiên liệu hạt nhân (urani oxit đối với lò graphit hoặc lò nước nặng) hoặc dạng cần thiết cho công đoạn làm giàu đồng vị (như UF_6).

Thanh nhiên liệu đã qua sử dụng trong lò phản ứng hạt nhân có hoạt tính phóng xạ rất cao. Việc chuyển nó ra khỏi phần lõi của lò để chuyển sang khu vực xử lý cần phải có những phương tiện bảo vệ đặc biệt. Thanh nhiên liệu đã qua sử dụng này được đưa sang khu vực bể làm lạnh để đồng vị sống ngắn phân rã hết. Sau khi làm lạnh, thanh nhiên liệu được vận chuyển đến nhà máy xử lý để tách các đồng vị phóng xạ. Cuối cùng, chất thải bỏ được đem đi chôn lấp hoặc được chuyển hóa sang dạng ít độc hại hơn.

Theo số liệu của cơ quan quản lý nhiên liệu hạt nhân châu Âu thì với 20.000 tấn quặng ban đầu có chứa 1% urani, sau khi nghiền và tuyển sẽ thu được khoảng 230 tấn quặng giàu urani (khoảng 195 tấn urani). Lượng này được chuyển hoá thành 288 tấn UF_6. Sau khi làm giàu, một phần đã đạt được mức chứa 4% ^{235}U (35 tấn UF_6 có chứa 24 tấn urani) và phần còn lại (253 tấn UF_6 có chứa 171 tấn urani) – là phần đuôi. Phần giàu ^{235}U được chuyển hóa thành UO_2 (khoảng 27 tấn). Lượng nhiên liện này có thể sinh ra 7000 triệu KWh ở trong lò phản ứng. Thanh nhiên liệu đã qua sử dụng còn chứa khoảng 23 tấn urani (~ 0,8% urani), 240 kg Pu, 720 kg các mảnh phân hạch và một vài nguyên tố siêu urani khác.

b) Nhà máy chuyển hóa urani

Sản phẩm tinh quặng urani (UOC) được chuyển đến nhà máy để chuyển hóa urani sang dạng có độ sạch hạt nhân và loại hợp chất phù hợp với yêu cầu sử dụng (thường là UO_2, urani kim loại, UF_6). Có nhiều phương pháp chuyển hóa tinh quặng giàu urani sang các hợp chất có giá trị thương mại.

Trước hết cho UOC vào trong bình phản ứng bằng thép. Thêm HNO_3 (đặc hoặc loãng) vào bình phản ứng rồi đun nóng để hòa tan urani oxit. Những chất không tan sẽ lắng xuống đáy bình và được lọc tách khỏi dung dịch. Dung dịch $UO_2(NO_3)_2$ thu được sẽ được chuyển sang hệ thống chiết lỏng – lỏng với tác nhân chiết gồm TBP và dầu hỏa. Ở giai đoạn này, urani đã được xem là có độ sạch hạt nhân (sản phẩm này được gọi là uranyl nitrat lỏng – UNL). UNL được chuyển sang bình phản ứng khác để kết tủa ADU (amoni điuranat), AUC (amoni uranyl cacbonat)

bằng cách thêm NH_3 (và CO_2 đối với AUC). Cũng có thể cô cạn dung dịch để thu được kết tủa $UO_2(NO_3)_2$ rắn. Lọc kết tủa và chuyển nó vào lò nung để chuyển hóa thành UO_3. Khử UO_3 về UO_2 bằng khí H_2 (hoặc khí H_2 sinh ra do phân hủy NH_3).

Trong quá trình chuyển hóa ở trên, thành phần đồng vị của urani không bị thay đổi mà vẫn giữ nguyên như trong quặng tự nhiên (0,72% ^{235}U). Thành phần này phù hợp với nhiên liệu cho lò phản ứng dùng nước nặng D_2O hoặc lò graphit. Trong trường hợp này UO_2 được nghiền nhỏ rồi nén thành viên.

Nếu mục đích sử dụng là urani kim loại hoặc là nguyên liệu đầu để làm giàu đồng vị thì cho UO_2 phản ứng với HF khan tạo thành UF_4. Tiếp theo thực hiện phản ứng nhiệt kim với magie hoặc canxi để khử UF_4 về urani kim loại. Với mục đích làm giàu đồng vị thì flo hóa UF_4 thành UF_6. UF_6 sau đó được chuyển vào thiết bị hình trụ nặng cỡ 10 ÷ 14 tấn. Tại đây, UF_6 được đóng rắn để chuyển đến nhà máy làm giàu đồng vị.

Phương pháp sản xuất UF_6 từ tinh quặng giàu urani để làm giàu đồng vị ^{235}U đã được tập toàn Honeywell nghiên cứu phát triển và ứng dụng sản xuất tại nhà máy Metropolis. Phương pháp bay hơi florua đơn giản hơn phương pháp chuyển hóa thông thường. Ở đây tiến hành khử quặng giàu urani (UOC) thành UO_2 bằng H_2. Cho HF tác dụng với UO_2 để được UF_4. Flo hóa UF_4 thành UF_6. Có thể flo hóa trực tiếp tinh quặng giàu urani để có UF_6 nhưng quá trình này tiêu tốn một lượng lớn khí flo nên không hiệu quả về mặt kinh tế.

c) Làm giàu đồng vị ^{235}U

Hiện nay có một số phương pháp làm giàu đồng vị ^{235}U. Trong phương pháp truyền thống thì nguyên liệu đầu là UF_6. Phương pháp làm giàu có một số giai đoạn mà ở đó ^{235}U được làm giàu dần đạt đến mức 3 ÷ 5% (đối với LEU), 19,75% đối với nguồn để nghiên cứu, dùng trong y học, kiểm tra vật liệu hoặc đến 90% đối với các loại vật liệu hạt nhân đặc biệt.

Như đã đề cập ở trên, UF_6 thường được đựng trong ống hình trụ chứa được khoảng 10 tấn UF_6. Đốt nóng ống để tăng dần áp suất hơi của

UF_6 đến giới hạn hoạt động của thiết bị. Thổi UF_6 qua thiết bị ly tâm khí hoặc thiết bị khuếch tán. Tại đây, quá trình làm giàu ^{235}U được thực hiện. Các phân tử $^{235}UF_6$ nhẹ hơn $^{238}UF_6$ nên chúng sẽ được tách ra khỏi nhau. $^{235}UF_6$ được tập trung chủ yếu ở phần cuối của thiết bị. Thành phần đồng vị trong từng phân đoạn thì thay đổi nhưng công thức hóa học UF_6 thì không thay đổi trong suốt công đoạn làm giàu. Ống trụ để thu sản phẩm thường nhỏ hơn ống trụ chứa nhiên liệu đầu là UF_6. Sản phẩm giàu $^{235}UF_6$ thường được chuyển hóa về dạng thương mại là UO_2 (đối với nhiên liệu LEU) hoặc về dạng urani kim loại đối với các loại nhiên liệu khác. Quá trình này được gọi là quá trình chuyển hóa lại. Một trong các phương pháp thường dùng là khử UF_6 về UF_4 bằng H_2 hoặc các tác nhân khử khác. Sau đó UF_4 có thể được khử về urani kim loại. Ngoài ra, còn có một phương pháp khác là thủy phân UF_6 để chuyển về $(UO_2)F_2$. Tiếp theo kết tủa uranyl ở dạng ADU hoặc AUC. Sau đó nung các kết tủa này để chuyển về dạng UO_3 rồi khử UO_3 về UO_2.

Dưới đây, chúng ta hãy xem xét nguyên lý của một vài phương pháp làm giàu đồng vị ^{235}U.

Phương pháp tách đồng vị hay phương pháp làm giàu đồng vị được dựa trên sự khác nhau về khối lượng của đồng vị ^{235}U và ^{238}U. Có hai phương pháp chính là khuếch tán khí và ly tâm khí mà hợp chất khí duy nhất của urani được sử dụng là UF_6. Sự khác nhau về khối lượng của $^{235}UF_6$ đối với $^{238}UF_6$ là 0,86%.

Phương pháp khuếch tán khí

UF_6 được bơm qua hệ thống các màng có lỗ nhỏ để cho UF_6 đi qua. Các màng này được làm bằng vật liệu trơ. Phân tử $^{235}UF_6$ đi qua màng với vận tốc cao hơn $^{238}UF_6$. Cứ qua mỗi một màng của thiết bị khuếch tán thì tỷ lệ $^{235}UF_6$ lại được tăng lên. Ở phần cuối của thiết bị làm giàu, UF_6 được hút ra khỏi đường ống và được chuyển về dạng lỏng để thuận tiện cho việc rót vào container. Sau đó hóa rắn UF_6 để chuyển đến nhà máy sản xuất nhiên liệu.

Sau 330 bậc làm giàu như trên, nếu với hệ số làm giàu là 1,004 thì tính theo lý thuyết ta sẽ được UF_6 có độ giàu ^{235}U đạt 3% (đáp ứng yêu

cầu nhiên liệu LEU). Ở mỗi bậc đều cần phải đốt nóng và nén khí UF_6 nên phải tiêu tốn một lượng lớn năng lượng. Phương pháp này bây giờ đã được thay thế bằng phương pháp khác có chi phí thấp hơn cả về năng lượng lẫn giá thành thiết bị.

Phương pháp ly tâm khí

Đây là phương pháp phổ biến hiện nay. Iran có tới 17.000 máy ly tâm IR-1 thuộc thế hệ thứ nhất và khoảng 1.000 máy ly tâm thế hệ mới. Phương pháp này dựa trên sự khác nhau về lực ly tâm của các phân tử khí nhẹ và nặng hơn. Nguyên liệu đầu được dùng cũng là khí UF_6. Khí UF_6 được ly tâm trong thiết bị gồm các ống hình trụ quay với tốc độ rất cao. Do sự khác nhau về khối lượng phân tử mà những phân tử nặng hơn sẽ chuyển ra ngoài thành của ống hình trụ và hướng xuống phía dưới. Trong khi đó, những phân tử nhẹ hơn sẽ chuyển động vào phần trung tâm của ống ly tâm và hướng lên trên. Trong phương pháp này, ^{238}U và ^{235}U chỉ đạt được sự tách riêng tương đối hoàn toàn khi hỗn hợp khí đi qua máy liên tục hàng ngàn lần. Hệ số làm giàu theo phương pháp này là 1,3 và như vậy về mặt lý thuyết, sau 6 bậc tách có thể thu được sản phẩm có độ giàu ^{235}U là 3,5%.

Phương pháp tách các đồng vị bằng lazer

Để tách các đồng vị, người ta có thể dựa vào bất kỳ các hiệu ứng đồng vị nào. Phương pháp chưng cất, khuếch tán khí, ly tâm khí, điện từ, điện phân, trao đổi đồng vị là những phương pháp được sử dụng rộng rãi để tách các đồng vị. Phương pháp mới, lý tưởng nhất là phương pháp tách bằng lazer (LIS-Lazer Isotope Separation).

Phương pháp LIS được bắt đầu nghiên cứu vào những năm 1970 để tách và làm giàu urani. Phương pháp này hiệu quả kinh tế cao lại thân thiện với môi trường. Phương pháp này dựa trên cơ sở khoa học là những đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố hóa học sẽ hấp thụ những bước sóng khác nhau của ánh sáng lazer. Như vậy, một tia lazer có thể chỉ ion hóa các nguyên tử của một loại đồng vị nào đó. Các ion này được tách ra và giữ lại trên tấm thu tích điện.

Việc tách đồng vị được đánh giá qua hệ số tách. Với hệ hai cấu tử, hệ số tách α được tính bằng biểu thức:

$$\alpha = \frac{X_1 (1 - X_o)}{X_o (1 - X_1)} = \frac{R_1}{R_o} \qquad (5.24)$$

Ở đây X_o, X_1 là phần mol của một đồng vị trong hỗn hợp đồng vị trước và sau khi tách và

$$R_o = \frac{X_o}{1 - X_o}$$

và

$$R_1 = \frac{X_1}{1 - X_1} \qquad (5.25)$$

$(1 - \alpha)$ được gọi là hệ số làm giàu.

Do hiệu ứng đồng vị thường rất nhỏ nên để làm giàu phải thực hiện qua nhiều giai đoạn (nhiều bậc). Hệ số làm giàu A của quá trình tách là:

$$A = \alpha^n = \frac{R_1}{R_o} \qquad (5.26)$$

(n là số bậc tách)

Tách đồng vị bằng phương pháp hóa học

Cơ sở của phương pháp là dựa vào khả năng tham gia phản ứng oxi hóa - khử hoặc là ái lực với nhựa trao đổi ion khác nhau của hai đồng vị.

Phải nhấn mạnh rằng tất cả các phương pháp làm giàu đồng vị đều dựa trên sự khác nhau về khối lượng của các đồng vị, tỷ số khối lượng hoặc sự khác nhau về động học để tách ^{235}U khỏi ^{238}U đều dẫn đến việc làm giàu ^{234}U (thậm chí mức độ làm giàu ^{234}U còn lớn hơn so với ^{235}U). Việc ^{234}U được làm giàu trong sản phẩm ^{235}U sẽ gây ảnh hưởng đến khả năng sử dụng của sản phẩm ^{235}U. Tương tự, nếu dùng urani được tái chế có chứa ^{236}U cũng làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Nếu dùng phương pháp tách đồng vị bằng lazer thì chỉ làm thay đổi rất ít lượng ^{234}U và ^{236}U trong sản phẩm.

5.3. THORI VÀ TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA THORI

5.3.1. Lịch sử phát hiện và các đồng vị của thori

Thori do J. Berzelius phát hiện ra vào năm 1828 và được đặt tên theo tên gọi của thần chiến tranh trong truyền thuyết Scandinavi là Thor. Hai nhà khoa học là M. Curie và G. Schmidt đã độc lập cùng phát hiện ra hoạt tính phóng xạ của thori năm 1898.

Đồng vị ^{232}Th là đồng vị đầu của dãy phóng xạ thori có số thứ tự Z = 4n. Trong dãy phóng xạ này, người ta còn phát hiện ra đồng vị khác của thori là ^{228}Th. Ngoài ra, trong các dãy phóng xạ khác một số đồng vị của thori cũng được tìm thấy như ^{234}Th, ^{230}Th, ^{227}Th, , ^{231}Th. Tám đồng vị của thori đều có thể điều chế được bằng phương pháp nhân tạo. Hầu hết các đồng vị ^{227,228,229,230,231,232,234}Th là những đồng vị sống ngắn. Đồng vị quan trọng nhất của thori là ^{232}Th có chu kỳ bán rã là $1{,}405.10^{10}$ năm. Đồng vị này phân rã β^- để chuyển hóa thành ^{233}Pa – một đồng vị quan trọng để sản xuất nhiên liệu hạt nhân ^{233}U. Đồng vị ^{233}Th được hình thành khi chiếu xạ thori tự nhiên bằng dòng nơtron. Do vậy, ^{232}Th cũng giống như ^{238}U đều được xem là nguyên liệu đầu để sản xuất ra các nhiên liệu hạt nhân. Hoạt độ phóng xạ riêng của thori thấp hơn so với urani nên người ta thường coi như thori là nguyên tố không phóng xạ. Trong phương pháp chỉ thị phóng xạ, đồng vị ^{234}Th ($T_{½}$ = 24,1 ngày) thường được sử dụng. Đồng vị ^{234}Th có thể được tách ra từ quặng urani.

Thori tồn tại trong tự nhiên phổ biến hơn urani, chiếm khoảng 8.10^{-4}% khối lượng vỏ Trái Đất. Thori là nguyên tố có ở hầu hết các nơi trên Trái Đất. Nồng độ của thori trong nước biển nhỏ hơn $0{,}5.10^{-3}$ g/cm^3, thấp hơn so với urani. Số lượng quặng chứa thori đến nay biết được chưa nhiều, quan trọng nhất là quặng monazit. Thành phần quặng monazit gồm phức chất photphat hỗn hợp của thori với các nguyên tố đất hiếm và các hợp chất chứa silic của sắt, nhôm... Dưới đây là một số khoáng vật chủ yếu có chứa thori.

Bảng 5.9. Một số khoáng vật chủ yếu có chứa thori [2]

Khoáng vật	Thành phần hóa học	ThO_2 (%)
Monazit	(Th, Ce, Y, La)PO_4	10 – 30
Thorit và Guttonit	$ThSiO_4$	81,5
Thorogummit	$Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	24 – 58
Thorianit	ThO_2	–
Scheralit	(Th, Ca, Ce) (PO_4, SiO_4)	30
Pilbarit	$ThO_2.UO_3.PbO_2.2SiO_2.4H_2O$	31
Esgynit	(Th, Ca, Ce, Fe) $(Ti, Nb)_2O_6$	17
Fergusonit	(Th, Y, Er, Ce, U) (Nb, Ta, Ti)O_4	5

Ngoài monazit, những khoáng vật quan trọng khác của thori là thori silicat như thorit, thorogummit, các đioxit của nó. Khi đá của núi lửa đã biến chất do phong hóa bởi thời tiết thì thori vẫn còn nằm lại trong mạng lưới tinh thể của các khoáng vật. Vì vậy, hàm lượng thori trong nước biển khá thấp, vào khoảng 4.10^{-8}%.

5.3.2. Tính chất vật lý của thori

Thori là kim loại có màu trắng bạc giống với thép mềm (thép ít cacbon) về tính chất cơ học và tính dẫn điện. Thori mang tính nghịch từ. Nó có 2 dạng thù hình là α và β. Dạng thù hình α có mạng tinh thể lập phương diện tâm, bền đến 1400°C. Ở nhiệt độ cao hơn 1400°C nó chuyển sang dạng thù hình β có mạng tinh thể lập phương khối tâm. Bán kính nguyên tử của thori là 1,8 Å. Khối lượng riêng tính theo dữ liệu cấu trúc tia X là 11,72 g/cm^3. Ở trạng thái nóng chảy, khối lượng riêng của thori dao động từ 11,5 ÷ 11,66 g/cm^3. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của thori là 1770°C và 4200°C. Thế ion hóa sơ cấp của nguyên tử thori là 3,3 eV.

5.3.3. Tính chất hóa học của thori

a) Nhận xét chung

Thori là nguyên tố thuộc họ actinit giống như urani và như vậy phải có tính chất hóa học tương tự với xeri (Ce). Tuy nhiên, nhiều tính chất của nó lại tương tự các nguyên tố thuộc nhóm IV của bảng hệ thống tuần hoàn như là zirconi và hafni. Vì vậy, trong một thời gian dài người ta đã xếp nó vào dưới vị trí của hafni trong bảng hệ thống tuần hoàn.

Cấu trúc electron của nguyên tử thori là: $6s^2\ 6p^6\ 6d^2\ 7s^2$ hoặc $5f^1\ 6s^2\ 6p^6\ 6d^1\ 7s^2$. Thori có mức oxi hóa cực đại là IV. Các mức oxi hóa khác không đặc trưng và chỉ xuất hiện khi cho hợp chất chứa thori có mức oxi hóa IV tác dụng với chất khử mạnh. Trong các hợp chất có liên kết bán kim loại như hợp chất cacbua, nitrua, người ta thấy có sự thay đổi về tỷ lệ hợp thức theo phương diện hóa lập thể. Hợp kim của thori với các nguyên tố thuộc nhóm platin là các hợp chất có dạng AB_3 tương tự như titan.

Thori là kim loại hoạt động về mặt hóa học. Thori kim loại bị oxi hóa chậm ở trong không khí nhưng ở 450°C thì phản ứng xảy ra nhanh. Ở dạng hạt nhỏ, thori kim loại có thể bị đốt cháy nhưng ở dạng bột nó có thể tự bốc cháy trong không khí.

Khi đun nóng, thori có thể phản ứng được với hiđro, clo, brom, nitơ và H_2S.

b) Tác dụng với kim loại

Thori có tầm quan trọng đặc biệt trong công nghiệp. Vì vậy, hợp kim của thori với nhiều kim loại như Cu, Ag, Au, Be, Mg, Cd, Hg, Al, Ge, In, Tl, La, Ce, Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Sb, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Os, Ir, Pu đã được nghiên cứu khá kỹ càng. Thori có khả năng tạo hợp chất kim loại với nhiều kim loại.

Thori hòa tan rất tốt trong gali kim loại ở 600°C và ở 1000°C, nó có thể hòa tan trong bismut và chì. Thori không phản ứng với Li, Na, K ở dưới 600°C. Điều này là quan trọng khi thiết kế lò phản ứng hạt nhân dùng nhiên liệu thori kim loại với chất tải nhiệt là kim loại nóng chảy.

c) Tác dụng với nước và axit

Khi tác dụng với nước sôi sẽ tạo ra khí H_2 và thori hiđrua. Đồng thời cũng tạo nên ThO_2 bao phủ bề mặt kim loại ngăn không cho phản ứng tiếp tục.

Thori phản ứng nhanh với HCl nhưng không hoàn toàn. Dung dịch loãng các axit HF, HNO_3, H_2SO_4 và H_3PO_4 đậm đặc phản ứng chậm với thori kim loại. HNO_3 đậm đặc thụ động hóa thori kim loại.

5.3.4. Các hợp chất của thori

a) Oxit và hiđroxit

Có 2 loại oxit là thori đioxit ThO_2 và mono oxit ThO. Oxit ThO chỉ tồn tại trong kim loại thori như là một tạp chất. ThO_2 dễ dàng hòa tan trong H_2SO_4 nhưng không tan trong kiềm. ThO_2 nóng chảy ở 3300°C là giá trị cao nhất trong tất cả các oxit. ThO_2 được điều chế bằng phương pháp nhiệt phân $Th(OH)_4$ hoặc nhiệt phân các muối oxalat, nitrat, cacbonat... của thori.

$Th(OH)_4$ là một bazơ, tan được trong axit. Nó hòa tan tốt trong dung dịch cacbonat của kim loại kiềm cũng như trong dung dịch muối của các axit hữu cơ để tạo nên các phức chất tan

$Th(OH)_4$ được điều chế bằng cách cho dung dịch các hợp chất của Th(IV) tác dụng với kiềm hoặc NH_3.

$$Th(NO_3)_4 + NaOH \longrightarrow Th(OH)_4 + NaNO_3 \qquad (5.27)$$

b) Các thori halogenua

Thori tạo với halogen các halogenua sau: ThF_4, $ThCl_4$, $ThBr_4$, ThI_4, ThI_3 và ThI_2. Các tetrahalogenua khan của thori có thể được điều chế bằng phản ứng trực tiếp của thori với halogen ở 500°C hoặc phản ứng của hiđrua, cacbua, thori oxit với halogen nguyên tố (hoặc các tác nhân halogen hóa như halogenua hiđro, CCl_4, $COCl_2$, PCl_5, $AlBr_3$) ở nhiệt độ cao. Đốt thori với muối tetraiodua ở 500°C sẽ tạo thành ThI_3. Đốt nóng đến 500°C ÷ 600°C thì ThI_3 sẽ phân hủy thành ThI_4 và ThI_2. Ở 600°C ThI_3 và ThI_2 lại kết hợp với nhau tạo thành thori kim loại và thori tetraiodua.

5.3.5. Thori trong dung dịch và các muối của thori

Ion Th^{4+} được tạo thành khi hòa tan $Th(OH)_4$ trong axit hoặc hòa tan các muối tan của thori trong nước. Ion Th^{4+} bắt đầu thủy phân ở pH = 3 và thủy phân mạnh ở pH cao hơn theo phương trình:

$$Th^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th(OH)_2^{2+} + 2H^+ \quad (5.28)$$

$$2Th^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th_2(OH)_2^{6+} + 2H^+ \quad (5.29)$$

Người ta cho rằng sự thủy phân của Th^{4+} sẽ tạo nên phức chất đa nhân có cấu trúc mạch phức tạp kiểu như sau:

$$Th[(OH)_3Th]_n^{(n+4)+}$$

hoặc $Th(\overset{O}{\underset{OH}{}}Th)_n^{(n+4)+}$

Ở pH > 3,5 dung dịch siêu loãng của Th^{4+} có thể tạo keo thori hiđroxit.

Các muối nitrat, sunfat, clorua, peclorat của thori là những muối dễ tan trong nước. Khi kết tinh, tinh thể thori nitrat thường ngậm 4, 5, 6 phân tử nước. Tinh thể thori sunfat có chứa 4, 8, 9 phân tử nước.

Thori có khả năng tạo nhiều muối kép với nitrat của kim loại kiềm hoặc nitrat amoni như: $NaNO_3.Th(NO_3)_4.9H_2O$; $LiNO_3.Th(NO_3)_4.2H_2O$; $NH_4NO_3.Th(NO_3)_4$. Ngoài ra, nó cũng có khả năng tạo muối kép với K_2SO_4 như $K_2SO_4.Th(SO_4)_2.2H_2O$; với amoni oxalat như $2(NH_4)_2C_2O_4.Th(C_2O_4)_2.4H_2O$; với KF như (1-5)$KF.ThF_4$; $KF.2ThF_4$; $KF.3ThF_4$.

Những muối khó tan của thori là: $ThF_4.4H_2O$; K_2ThF_6; $Th(IO_3)_4$; $ThOCO_3.2H_2O$; $Th(C_2O)_4.6H_2O$; $Th_3(PO_4)_4$; $Th(HPO_4)_2.H_2O$; $Th(HPO_4)_2.H_3PO_4.H_2O$; $ThP_2O_6.2H_2O$; $Th(SO_3)_2.H_2O$; $Th(CrO_4)_2.3H_2O$; $Th(OH)_2.CrO_4.H_2O$; $Th[Fe(CN)_6].4H_2O$.

Các muối thori photphat cũng khó tan ngay cả trong dung dịch axit loãng. Thori iodat không tan trong dung dịch axit mạnh. Các tính chất này thường được ứng dụng để tách thori khỏi các nguyên tố đất hiếm vì photphat và iodat của đất hiếm tan được trong axit.

Nếu cho H_2O_2 vào dung dịch axit có chứa Th^{4+} thì kết tủa rất ít tan trong nước là thori peoxit được hình thành. Kết tủa này tương tự như với Pu, có công thức là Th_2O_7.

5.3.6. Phức chất của thori

Ion Th^{4+} có bán kính ion nhỏ và điện tích lớn nên nó có khả năng tạo phức mạnh với các phối tử. Với các gốc axit của đơn axit: nó tạo nên các phức chất kiểu: ThA^{3+}, ThA_2^{2+}, ThA_3^{+} (A là F^-, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, BrO_4^- ...). Ion Th^{4+} cũng tạo với SO_4^{2-}, PO_4^{3-} các ion phức tương tự. Phức bền nhất là phức tạo thành với gốc của axit yếu nhất.

Với axit HNO_3, khi có mặt muối nitrat của kim loại hóa trị I, thori tạo nên phức chất có công thức $Me[Th(NO_3)_5]$. Với HF tạo nên $Me[ThF_5]$ và $Me_2[ThF_6]$. Thori cacbonat bazơ bị hòa tan trong dung dịch có dư cacbonat do hình thành phức tan $Me_6[Th(CO_3)_5]$. Thori oxalat tan trong amoni axalat và oxalat kim loại kiềm do tạo thành phức $Me_4[Th(C_2O_4)_4]$.

Thori cũng tạo phức với muối của nhiều axit hữu cơ, với anđehit, xeton, amin, cupheron, dixeton, EDTA...

5.3.7. Ứng dụng của thori

Hợp kim của thori với magie được làm nguyên liệu để sản xuất một số chi tiết trong động cơ máy bay nhằm tăng cao độ bền và khả năng chống lại sự biến dạng ở điều kiện nhiệt độ cao. Ngoài ra, thori còn được dùng để sản xuất các vật liệu chịu được nhiệt độ cao (vì ThO_2 có độ bền nhiệt rất cao).

Thori có thể trở thành nhiên liệu quan trọng cho các lò phản ứng hạt nhân vì nó có trữ lượng lớn hơn urani và khi sử dụng thì không sinh ra plutoni. Mặt khác, sự phân rã của ^{233}Pa thành ^{233}U trong thanh nhiên liệu đã qua sử dụng có thể thu được ^{233}U sạch là đồng vị thay thế được ^{239}Pu trong vũ khí hạt nhân.

Các đồng vị có số khối thấp hơn 244 là đồng vị phân rã α và hầu hết tạo nên các đồng vị của urani (Z = 92) và neptuni (Z = 93). Các đồng vị có số khối cao hơn số khối của đồng vị bền nhất ^{244}Pu là đồng vị phân rã β và hầu hết tạo nên các đồng vị của americi (Z = 95).

Hai đồng vị nhân tạo phổ biến nhất là ^{238}Pu và ^{239}Pu. Đồng vị ^{239}Pu là đồng vị quan trọng nhất của plutoni. ^{239}Pu là đồng vị quan trọng nhất trong vũ khí hạt nhân vì khả năng phân hạch dây chuyền của nó khi bị bắn phá bởi chùm nơtron nhiệt. ^{239}Pu được tổng hợp bằng phản ứng sau đây:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow[23,5\ \text{phút}]{\beta} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,35\ \text{ngày}]{\beta} {}^{239}_{94}Pu$$

^{239}Pu được hình thành trong lò phản ứng dùng nhiên liệu là urani tự nhiên. Một lượng lớn ^{239}Pu được tổng hợp trong các lò phản ứng thương mại và quân sự (1000 tấn vào năm 2000).

Đồng vị ^{238}Pu phân rã α với chu kì bán rã là 88 năm. Đồng vị này được tổng hợp bằng phản ứng sau đây:

$$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}D \longrightarrow {}^{238}_{93}Np + {}^{1}_{0}n$$

$$^{238}_{93}Np \xrightarrow[2,117\ \text{ngày}]{\beta} {}^{238}_{94}Pu$$

Nhìn chung, các đồng vị của plutoni khó tách và có giá thành rất cao. Việc tổng hợp riêng biệt các đồng vị này thường được thực hiện trong các lò phản ứng chuyên dụng.

Đồng vị ^{240}Pu có chu kì bán rã 6580 năm. Đồng vị này có tỷ lệ phân hạch tự phát cao (~ 440 phân hạch/1 giây.1 gam và sinh ra hơn 1000 nơtron/giây.gam). Do khả năng tự phân hạch cao nên đồng vị này không được sử dụng trong vũ khí hạt nhân. Hàm lượng ^{240}Pu trong nhiên liệu hạt nhân plutoni xác định cấp độ nhiên liệu của nó. Plutoni dùng trong vũ khí hạt nhân chứa ít hơn 7% ^{240}Pu, plutoni dùng làm nhiên liệu hạt nhân chứa từ 7% đến dưới 19% ^{240}Pu, plutoni dùng trong lò phản ứng chứa ≥ 19% ^{240}Pu, plutoni siêu cấp chứa ít hơn 4% ^{240}Pu và được dùng trong các vũ khí đặt trên tàu ngầm.

Đồng vị ^{239}Pu có thể được hình thành trong tự nhiên ở quặng urani do phản ứng hạt nhân giữa nơtron trong tự nhiên với đồng vị ^{238}U. Trong quặng urani, hàm lượng plutoni vào khoảng $0,4.10^{-12} \div 15.10^{-12}$ so với urani. Đây là hàm lượng vết trong tự nhiên của đồng vị sống dài ^{244}Pu.

5.4.3. Tính chất vật lý của plutoni

Plutoni có màu trắng bạc nhưng bị oxi hóa nhanh trong không khí chuyển sang màu xám tối, đôi khi cũng chuyển sang màu oliu hoặc lục vàng. Áp suất hơi của plutoni lớn hơn nhiều so với urani (gấp 300 lần ở nhiệt độ 1540°C). Vì vậy, có thể tách plutoni khỏi urani bằng phương pháp chưng cất. Plutoni có điểm nóng chảy thấp (640°C) và điểm sôi cao bất thường (3327°C).

Plutoni có 6 dạng thù hình bình thường và một dạng thứ bảy là zeta. Một số tính chất vật lý của các dạng thù hình được ghi ở bảng dưới đây:

Bảng 5.10. Tính chất vật lý các dạng thù hình của plutoni [2]

Dạng thù hình	Nhiệt độ bền, °C	Dạng tinh thể	Tham số mạng, Å			Khối lượng riêng, g/cm^3
			a	b	c	
α	< 119	Đơn tà	6,1835	4,8244	10,973	19,816 (25°C)
β	119-224	Chưa biết	–	–	–	17,77 (150°C)
γ	204-311	Trực thoi	3,1603	5,7624	10,141	17,19 (210°C)
δ	311-458	Lập phương	4,6370	–	–	15,92 (320°C)
η	458-480	Tứ diện	3,327	–	4,482	15,99 (465°C)
ε	480-638	Lập phương	3,638	–	–	16,48 (500°C)

5.4.4. Tính chất hóa học của plutoni

Cấu hình electron của nguyên tử plutoni là $5f^6\ 6s^2\ 6p^6\ 7s^2$ hoặc $5f^5\ 6s^2\ 6p^6\ 6d^1\ 7s^2$. Với cấu hình này, nó có thể tạo thành các hợp chất với các mức oxi hóa từ II đến VII.

Giống như urani và neptuni, plutoni là một kim loại hoạt động. Khi đốt nóng nó dễ dàng bị oxi hóa trong không khí hơn urani. Ở dạng bột mịn, plutoni tự bốc cháy trong không khí ở 300°C.

5.4. PLUTONI

5.4.1. Lịch sử phát hiện

Năm 1940, E. Mc Millan và P. Abelson đã phát hiện ra đồng vị ^{239}Np – một đồng vị có khả năng phân rã β . Sản phẩm phân rã β của ^{239}Np phải là đồng vị của nguyên tố có số thứ tự là 94. Vì thời gian bán hủy của ^{239}Np là quá lớn nên trong một thời gian dài người ta đã không nhận dạng được sản phẩm phân rã của nguyên tố này. Cũng vào năm này, sau đó G. Seaborg, E. Mc Millan, J. Kennerdy và A. Wahl đã điều chế được một lượng đáng kể đồng vị có số khối 238 của nguyên tố có số thứ tự 94 bằng cách bắn phá urani bằng chùm đơtri trong máy xyclotron 60 inch ở Beckeley để thực hiện phản ứng:

$$^{238}_{92}U\ (d, 2n)\ ^{238}_{93}Np \xrightarrow[2,1\ ngày]{\beta} {}^{238}_{94}Pu \xrightarrow[88\ năm]{\alpha} \qquad (5.30)$$

Vì nguyên tố này đứng ngay sau neptuni nên nó được đặt tên là plutoni (kí hiệu Pu) theo tên của hành tinh Pluto – một hành tinh liền với hành tinh neptuni trong hệ mặt trời. Đồng vị này đã được tách ra về mặt hóa học và một số tính chất của nó cũng đã được nghiên cứu. Năm 1941, các nhà khoa học nói trên đã điều chế được ^{239}Np trong máy xyclotron và tách được đồng vị ^{239}Pu (một đồng vị con của ^{239}Np) ra khỏi bia. Các nhà khoa học phát hiện ra plutoni có khả năng phân hạch hạt nhân dây chuyền. Điều này làm cho plutoni trở thành nguyên tố phóng xạ nhân tạo quan trọng nhất trong bảng hệ thống tuần hoàn. Cũng vì thế mà tính chất hóa học của nó đã được nghiên cứu khá kỹ lưỡng so với các nguyên tố đã biết từ trước. Ngay sau đó, plutoni đã được điều chế với lượng microgam nguyên tố.

5.4.2. Các đồng vị plutoni và plutoni trong tự nhiên

Đến nay người ta đã biết được 20 đồng vị của plutoni. Các đồng vị của plutoni có số khối nằm trong khoảng từ 228 ÷ 247. Đồng vị bền nhất là ^{244}Pu có chu kì bán rã là 80,8 triệu năm. Đồng vị ^{242}Pu có chu kì bán rã là 373.300 năm, ^{239}Pu có chu kì bán rã là 24.110 năm. Các đồng vị còn lại có chu kì bán rã nhỏ hơn 7000 năm.

Khi phản ứng với halogen hoặc với halogenua hiđro sẽ tạo nên các plutoni halogenua. Phản ứng với hiđro tạo nên hiđrua, phản ứng với cacbon tạo nên cacbua, phản ứng với nitơ tạo nên nitrua (ở 250°C), phản ứng với amoniac tạo nên nitrua. Plutoni khử CO_2 đến CO hoặc C và đồng thời tạo nên cacbua.

Plutoni tạo hợp chất liên kim loại với nhiều kim loại như: bạc, berili, thủy ngân, nhôm, thiếc, chì, sắt, coban... Những hợp chất này giống với các hợp chất tương ứng của urani.

Plutoni dễ dàng tan trong axit HCl, axit H_3PO_4 85% và axit cloroaxetic đậm đặc ($CH_2ClCOOH$) nhưng tan chậm trong axit H_2SO_4 loãng, bị thụ động hóa trong H_2SO_4 đặc và axit HNO_3 đặc. Plutoni không phản ứng với kiềm.

5.4.5. Các hợp chất của plutoni

a) Các oxit

Plutoni có thể tạo nên các oxit PuO, Pu_2O_3, PuO_2 và một pha có thành phần thay đổi từ Pu_2O_3 đến Pu_4O_7.

PuO được tổng hợp bằng cách khử florua của plutoni trong không khí bằng hơi bari ở 1250°C. Nó cũng được tạo nên do kim loại plutoni bị oxi hóa trong không khí. Lớp mỏng PuO được tạo nên trên bề mặt kim loại plutoni có tác dụng bảo vệ không cho phản ứng tiếp. Trong không khí ẩm có thể tạo nên màng PuO_2 trên bề mặt kim loại. Nói chung, không điều chế được PuO ở dạng tinh khiết.

PuO_2 được điều chế bằng cách nhiệt phân các hợp chất chứa oxi của plutoni như $Pu(OH)_4$, $Pu(NO_3)_4$, $Pu(SO_4)_2$. Plutoni đioxit PuO_2 được điều chế ở nhiệt độ thấp dễ dàng hòa tan trong axit H_2SO_4 và HNO_3 đậm đặc nhưng nếu được điều chế ở nhiệt độ cao nó trở nên trơ và và khó hòa tan hơn. Trong trường hợp này cần sử dụng HNO_3 đậm đặc với sự có mặt của axit HF hoặc phải đun nóng chảy với $KHSO_4$.

PuO_2 cũng có thể được tạo thành khi cho dung dịch muối của plutoni tác dụng với dung dịch H_2O_2 10%.

b) Các halogenua

Plutoni tạo thành các halogenua sau đây: PuF_3, PuF_4, PuF_6, $PuCl_3$, $PuBr_3$, PuI_3. Các halogenua của plutoni hóa trị cao hơn thì kém bền. Ví dụ, không thể điều chế được PuF_5 còn $PuCl_4$ không bền ngay ở nhiệt độ phòng.

Các florua của plutoni: Hợp chất PuF_3 được tổng hợp bằng cách khử các muối chứa oxi của Pu(IV) và Pu(VI), PuF_4, $PuCl_3$. Cũng có thể thu được PuF_3 bằng thực hiện phản ứng:

$$PuO_2 + 3HF + 1/2H_2 \xrightarrow{600^\circ C} PuF_3 + 2H_2O \qquad (5.31)$$

Nếu thực hiện phản ứng trên trong môi trường oxi hóa thì sẽ tạo nên PuF_4:

$$PuO_2 + 4HF \xrightarrow[O_2]{550^\circ C} PuF_4 + 2H_2O \qquad (5.32)$$

Ở nhiệt độ cho đến 150°C, phản ứng giữa PuO_2 và HF sẽ tạo nên $Pu(OH)F_2$ hoặc $Pu(OH)_2F$. Ở nhiệt độ cao hơn, các hợp chất này sẽ chuyển thành PuF_3 trong môi trường khử và chuyển hóa thành PuF_4 trong môi trường oxi hóa.

Axit HF tác dụng với dung dịch muối của Pu(III) hoặc Pu(IV) sẽ tạo nên các kết tủa $PuF_3.6H_2O$, $PuF_3.3H_2O$, $PuF_3.H_2O$ hoặc $PuF_4.2{,}5H_2O$, $PuF_4.2H_2O$, $PuF_4.H_2O$.

PuF_3, PuF_4 và các hiđrat của chúng đều khó tan trong nước. $PuF_4.H_2O$ bị mất nước ở 200 ÷ 300°C để thành muối khan nhưng các hiđrat của PuF_4 lại bị phân hủy để tạo thành PuF_3 khi đun nóng:

$$PuF_4.2H_2O \rightleftharpoons PuO_2 + 4HF \qquad (5.33)$$

$$PuO_2 + 3PuF_4 \rightleftharpoons 4PuF_3 + O_2 \qquad (5.34)$$

PuF_4 bị thủy phân ở nhiệt độ cao trong hơi nước:

$$PuF_4 + 2H_2O \xrightarrow{400^\circ C} PuO_2 + 4HF \qquad (5.35)$$

PuF_3 cũng bị thủy phân ở nhiệt độ cao trong hơi nước và khi có mặt oxi sẽ tạo thành PuO_2:

$$4PuF_3 + 6H_2O + O_2 \xrightarrow{300^\circ C} 4PuO_2 + 12HF \qquad (5.36)$$

Khi đốt nóng trong không khí đến 600°C thì PuF_3 chuyển thành PuF_4:

$$4PuF_3 + O_2 \xrightarrow{600^\circ C} 3PuF_4 + PuO_2 \quad (5.37)$$

PuF_6 là hợp chất bền nhưng kém bền hơn NpF_6. Nó được tổng hợp bằng phản ứng của F_2 với PuF_4, PuF_3 hoặc với PuO_2 ở 750°C. Để tránh PuF_6 bị phân hủy bởi nhiệt thì phải chuyển nó ra khỏi vùng phản ứng để làm lạnh kịp thời. Khác với UF_6 và NpF_6, PuF_6 phân hủy sẽ tạo thành PuF_4 và F_2 mà không tạo thành sản phẩm trung gian nào khác. PuF_6 là tác nhân flo hóa mạnh hơn UF_6. Nó cũng bị thủy phân để tạo thành PuO_2F_2.

Các clorua của plutoni: $PuCl_3$ là hợp chất dễ hóa hơi, thăng hoa ngay ở nhiệt độ phòng. Nó được tạo thành khi cho các tác nhân clo hóa như CCl_4, PCl_5, $SnCl_2$ tác dụng với PuO_2 ở nhiệt độ cao (600 ÷ 700°C). Cũng có thể tổng hợp $PuCl_3$ bằng cách cho khí HCl phản ứng với $Pu_2(C_2O_4)_3$ hoặc với PuH_3 ở 400°C, hay cho khí Cl_2 phản ứng với Pu kim loại.

$PuCl_3$ bị thủy phân tạo thành PuOCl. Nếu kết tinh từ dung dịch trong môi trường HCl thì thu được $PuCl_3.3H_2O$ hoặc $PuCl_3.6H_2O$.

Các hợp chất $PuBr_3$ và PuI_3 cũng được điều chế bằng các phương pháp tương tự như đối với $PuCl_3$. Ví dụ:

$$2Pu + 3Br_2 \xrightarrow{300^\circ C} 2PuBr_3 \quad (5.38)$$

$$2Pu + 6HI \xrightarrow{450^\circ C} 2PuI_3 + 3H_2 \quad (5.39)$$

Phản ứng của HI với PuO_2 hoặc với $Pu(OH)_3$ trong môi trường khử sẽ tạo nên PuOI.

Các hợp chất $PuCl_3$, $PuBr_3$, PuI_3 đều dễ tan trong nước. Không thể điều chế được $PuCl_4$, $PuBr_4$, PI_4 vì chúng rất không bền ngay cả ở nhiệt độ phòng.

5.4.6. Plutoni trong dung dịch

Trong dung dịch nước, plutoni tồn tại dưới dạng các ion sau: Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+, PuO_2^{2+}, PuO_5^{3-}. Một điều rất đặc biệt là ngoại trừ PuO_5^{3-} còn tất cả các ion khác đều đồng thời tồn tại cân bằng với nhau trong

dung dịch. Cũng giống như các ion của urani, các ion của plutoni bị thủy phân trong dung dịch và có khả năng tạo phức mạnh.

a) Ion Pu^{3+}

Dung dịch Pu^{3+} bị oxi hóa chậm bởi oxi ở nhiệt độ cao và phản ứng xảy ra nhanh hơn trong môi trường axit. Có thể oxi hóa Pu^{3+} thành Pu^{4+} bằng H_2O ở pH = 5, bằng BrO_3^- trong môi trường axit, bằng MnO_4 ở nhiệt độ phòng, bằng Ce^{4+} hoặc $Cr_2O_7^{2-}$ trong môi trường axit HCl. Dưới tác dụng của bức xạ do chính mình phát ra, Pu^{3+} bị oxi hóa đáng kể thành Pu^{4+}.

Pu^{3+} bị thủy phân mạnh hơn U^{3+} và Np^{3+}.

$$Pu^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)^{2+} + H_3O^+ \qquad (5.40)$$

Trong dung dịch, ion Pu^{3+} phản ứng với kiềm tạo nên kết tủa bazơ $Pu(OH)_3.xH_2O$. Các muối ít tan của Pu^{3+} là $Pu(IO_3)_3$. $PuPO_4.0{,}5H_2O$, $Pu_2(C_2O_4)_3.9H_2O$, $Pu[Fe(CN)_6].9H_2O$.

Các muối $Pu_2(SO_4)_3$, $Pu_2(SO_4)_3.7H_2O$ và các muối sunfat kép có công thức chung $Me^IPu(SO_4).nH_2O$ (n =5 với K và = 4 với Li, Na, Cs, Ru và NH_4^+; Me^I là kim loại kiềm và amoni) hoặc $Me^I_3Pu(SO_4)_4$ (Me^I là Li, K) đều tan một phần trong nước.

b) Ion Pu^{4+}

Ion Pu^{4+} bền trong dung dịch nước và trong không khí nhưng luôn nằm trong cân bằng chuyển hóa sau:

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+ \qquad (5.41)$$

Khi tăng nhiệt độ thì tốc độ và hằng số cân bằng của phản ứng đều tăng mạnh. Trong dung dịch HCl, phản ứng diễn ra theo các giai đoạn sau:

$$2Pu^{4+} + 2H_2O \longrightarrow Pu^{3+} + PuO_2^+ + 4H^+ \text{ (chậm)} \qquad (5.42)$$

$$Pu^{4+} + PuO_2^+ \longrightarrow PuO_2^{2+} + Pu^{3+} \text{ (nhanh)} \qquad (5.43)$$

Trong dung dịch axit percloric ($HClO_4$), phản ứng xảy ra như sau:

$$Pu^{4+} + H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)^{3+} + H^+ \qquad (5.44)$$

$$Pu(OH)^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)_2^{2+} + H^+ \qquad (5.45)$$

$$Pu(OH)^{3+} + Pu(OH)_2^{2+} \rightleftharpoons PuO_2^+ + Pu^{3+} + H^+ + H_2O \quad (5.46)$$

$$PuO_2^+ + Pu^{4+} \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+} \quad (5.47)$$

Trong dung dịch axit HCl và $HClO_4$ có nồng độ lớn hơn 1M thì không tồn tại Pu(V).

Có thể điều chế Pu^{4+} bằng cách oxi hóa Pu^{3+} hoặc khử plutoni ở các trạng thái hóa trị cao hơn bằng hiđroxylamin, axit nitơrơ, Hg(I), Fe(II), SO_2 trong HNO_3 5% hoặc với các axit HI, HCOOH, H_2CrO_4.

Ion Pu^{4+} bị thủy phân mạnh và mạnh hơn so với Pu^{3+} (vì có bán kính nhỏ và điện tích lớn hơn) nhưng yếu hơn Zr^{4+} và Hf^{4+}. Khả năng thủy phân các ion hóa trị (IV) của một số nguyên tố phóng xạ theo trật tự sau:

$$Pu^{4+} > Np^{4+} > U^{4+} > Th^{4+}$$

Trong dung dịch có pH > 1, sự thủy phân diễn ra theo phương trình (5.44):

$$Pu^{4+} + H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)^{3+} + H^+$$

Trong nước nặng, sự thủy phân của Pu^{4+} kém hơn so với trong nước thường. Sự thủy phân của Pu^{4+} không dừng lại việc tạo nên $Pu(OH)^{3+}$ mà còn tiếp tục dẫn đến sự tạo thành các tiểu phân keo có kích thước lớn và cuối cùng là tạo nên hiđroxit $Pu(OH)_4$. Sự tạo kết tủa $Pu(OH)_4$ xảy ra ngay cả trong dung dịch có pH = 2.

Trong môi trường axit, Pu^{4+} tác dụng với các tác nhân tương ứng tạo nên các muối kết tủa có độ tan nhỏ như $Pu(IO_3)_4$, $Pu(C_2O_4)_2.6H_2O$, $BiPuH(C_2O_4)_4.9H_2O$, $Pu(HPO_4)_2.xH_2O$ và $PuF_4.nH_2O$.

$Pu(OH)_4.xH_2O$ là một bazơ được kết tủa khi cho Pu^{4+} tác dụng với dung dịch kiềm. Ion Pu^{4+} tác dụng với H_2O_2 trong môi trường axit cho kết tủa plutoni peoxit $PuO_4.xH_2O$.

Những muối dễ tan của plutoni (IV) là $Pu(SO_4)_2.4H_2O$, $Pu(NO_3)_4.8H_2O$, $Pu(NO_3)_4.12H_2O$. Ngoài ra, ion Pu^{4+} còn có thể tạo nên muối sunfat kép có công thức chung là $Me_4^+Pu(SO_4)_4.nH_2O$ (Me^I = K, Rb, NH_4^+; n = 1, 2) hoặc $K_6Pu(SO_4)_5$ (2÷4)H_2O.

oxi hóa mạnh như HNO_3 nóng, $K_2Cr_2O_7$ hoặc $KMnO_4$ nóng, $HClO_4$ đặc nóng, $(NH_4)_2S_2O_8$, Ce^{4+}, H_5IO_6, $NaBiO_3$...

Ion PuO_2^{2+} bền trong dung dịch nhưng cũng có thể bị khử xuống plutoni có mức oxi hóa thấp hơn như đã đề cập ở các phần trước. Trong dung dịch $HClO_4$, PuO_2^{2+} sẽ bị khử bởi tác dụng của chính bức xạ do nó phát ra.

PuO_2^{2+} bắt đầu thủy phân trong dung dịch ở pH = 5 và khi pH = 6,9 sẽ xuất hiện kết tủa hiđroxit lưỡng tính $PuO_2(OH)_2$. Hiđroxit này phản ứng với axit tạo thành các muối plutoni còn phản ứng với kiềm tạo nên các muối plutonat và polyplutonat.

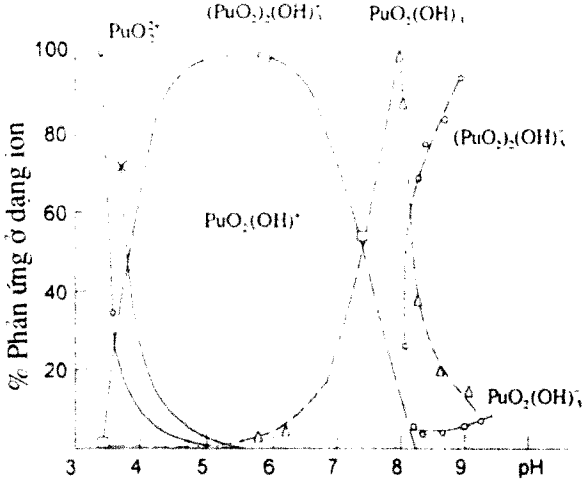
Các muối plutonyl tan tốt trong nước là $PuO_2(NO_3)_2$, PuO_2Cl_2, $PuO_2(ClO_4)_2$. Các muối khó tan là PuO_2F_2, $NaPuO_2(CH_3COO)_2$, $PuO_2(IO_3)_2$.

Dung dịch PuO_2^{2+} phản ứng với kiềm hoặc amoni sẽ tạo thành các muối plutonat và polyplutonat như $Na_2Pu_2O_7$, $(NH_4)_2Pu_2O_7$, $BaPu_3O_8$.

e) Ion plutoni (VII)

Ion plutoni (VII) tồn tại dưới dạng PuO_5^{3-} là ion kém bền ngay cả trong môi trường kiềm và bị nước khử về PuO_2^{2+}. Ion PuO_5^{3-} được tạo thành khi cho dung dịch kiềm của plutoni (VI) tác dụng với các tác nhân oxi hóa rất mạnh như ozon, $K_2S_2O_8$, bromat, clorat... Ion PuO_5^{3-} có thể kết tủa trong dung dịch dưới dạng $Ba_3(PuO_5)_2.nH_2O$ hoặc $Sr_3(PuO_5)_2.nH_2O$. Khác với neptuni (VII), người ta chưa tìm thấy các dạng hiđrat của PuO_5^{3-}.

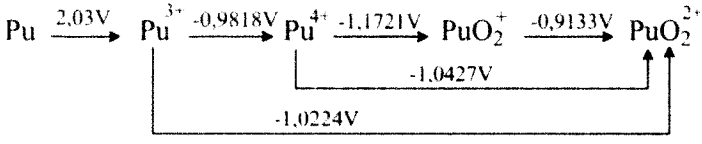
Sự thay đổi hàm lượng các dạng ion của pluroni theo pH được minh họa trong hình dưới đây:



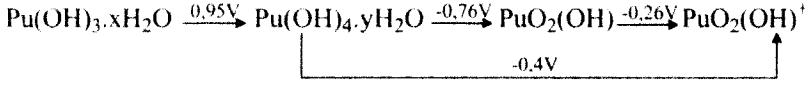
Hình 5.6. Sự thay đổi lượng các dạng ion của plutoni theo pH [2]

Thế oxi hóa - khử chuyển dịch từ trạng thái oxi hóa này sang trạng thái oxi hóa khác của các ion plutoni trong dung dịch $HClO_4$ 1M và trong dung dịch NaOH 1M như sau:

Trong $HClO_4$ 1M:



Trong NaOH 1M:



5.4.7. Ứng dụng và điều chế plutoni

Plutoni-239 có khả năng phân hạch hạt nhân dây chuyền khi bị bắn phá bởi cả nơtron nhiệt lẫn nơtron nhanh. Vì vậy, plutoni đã được sử dụng làm nhiên liệu hạt nhân cho lò phản ứng hạt nhân cũng như vũ khí hạt nhân. Plutoni được dùng để sản xuất nhiên liệu oxit hỗn hợp (MOX) cho lò phản ứng nhiệt và lò phản ứng nhanh. Trong trường hợp này, kim loại plutoni-239 được chuyển hóa sang dạng PuO_2 bột để sản xuất MOX.

c) Ion plutoni (V)

Ion plutoni (V) tồn tại trong dung dịch dưới dạng ion PuO_2^+ thường được gọi là plutonoyl. Có thể thu được ion này ở dung dịch bằng cách khử plutoni (VI) về plutoni (V) bởi NaI hoặc SO_2 ở pH = 2 hay khử điện hóa. Cũng có thể khử plutoni (VI) bằng dung dịch $NaNO_2$ trong môi trường uranyl nitrat 20% và HNO_3 0,1M hoặc bằng hiđroxylamin hiđroclorua hay axit HNO_2.

Ion PuO_2^+ bền hơn UO_2^+ nhưng kém bền hơn NpO_2^+. Trong môi trường hơi axit nó tự oxi hóa - khử theo phản ứng:

$$PuO_2^+ + PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + 2H_2O \text{ (chậm)} \quad (5.48)$$

$$Pu^{4+} + PuO_2^+ \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+} \quad \text{(nhanh)} \quad (5.49)$$

$$Pu^{3+} + PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons 2Pu^{4+} + 2H_2O \quad \text{(chậm)} \quad (5.50)$$

Tất cả 4 dạng ion của plutoni đều nằm ở cân bằng trong dung dịch. Cân bằng phụ thuộc mạnh vào độ axit của dung dịch. Ví dụ: nồng độ của ion plutoni (V) trong dung dịch $HClO_4$ 1M là 5% nhưng sẽ là 60% nếu nồng độ $HClO_4$ bằng 0,01M.

Tốc độ của phản ứng tự biến đổi nói trên trong dung dịch axit HCl và HNO_3 là chậm nhưng trong các dung dịch axit có kha năng tạo phức thì xảy ra khá nhanh.

Ion PuO_2^+ có khả năng tạo nên một số muối kép không tan như $KPuO_2CO_3$, $NH_4PuO_2CO_3$. Ion PO_2^+ bị thủy phân nhẹ trong dung dịch. Trong dung dịch có pH = 3,6 thì sự thủy phân sẽ tạo nên kết tủa hiđroxit lưỡng tính $PuO_2(OH)_2$. Khi hiđroxit này tác dụng với kiềm sẽ tạo nên muối có công thức chung $Me^I_2Pu_2O_6$ (Me^I = Na, NH_4).

d) Ion plutoni (VI)

Ion plutoni PuO_2^{2+} được gọi là ion plutonyl. Nó có thể được điều chế bằng cách oxi hóa plutoni ở trạng thái oxi hóa thấp với các tác nhân

Vì không phát bức xạ γ và có chu kì bán rã 87,7 năm nên ^{238}Pu được sử dụng như một nguồn năng lượng ưa thích trong các máy phát điện nhiệt phóng xạ (cường độ dòng điện 0,35 W/g Pu) hoặc làm pin điện nguyên tử. ^{238}Pu còn được dùng làm nguồn năng lượng cho các thiết bị vũ trụ. Một vài vệ tinh có gắn máy phát điện dùng đồng vị ^{238}Pu đã được đưa lên Vũ Trụ. Dự án Apollo đã sử dụng máy phát SNAP-27 có chứa ^{238}Pu với khối lượng 14 kg để sản sinh ra nguồn điện công suất 50 W.

Đồng vị ^{238}Pu được điều chế bằng cách chiếu xạ nơtron vào ^{237}Np:

$$^{237}_{93}Np + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{238}_{93}Np \xrightarrow[2,1\ ngày]{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu \qquad (5.51)$$

Cũng có thể thực hiện phản ứng:

$$^{237}_{92}U + {}^{2}_{1}D \longrightarrow {}^{238}_{93}Np + 2\,{}^{1}_{0}n \qquad (5.52)$$

rồi $$^{238}_{93}Np \xrightarrow[2,1\ ngày]{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu$$

Đến nay có đến hàng trăm kg $^{238}PuO_2$ đã được sử dụng vào các chương trình vũ trụ.

Trong suốt Chiến tranh Thế giới thứ hai, chính phủ Hoa Kỳ đã triển khai một dự án chế tạo bom nguyên tử mang tên Manhattan (Manhattan Project). Lò phản ứng đầu tiên sản xuất ra ^{239}Pu là lò phản ứng than chì X-10. Lò này được xây dựng vào năm 1943 ở Oak Ridge. Vào tháng 4 năm 1944, vài chục ngày sau khi nhận được mẫu plutoni từ lò phản ứng ở Oak Ridge, Emilio Segrè đã phát hiện ra mẫu plutoni sản phẩm có chứa ^{240}Pu. Đây là một đồng vị có tốc độ phân hạch tự phát cao nên đã làm tăng lượng nơtron cơ bản của mẫu plutoni. Vì vậy, vũ khí plutoni được đặt tên theo mã là "Thin Man" bị hủy bỏ do số lượng nơtron sinh ra bởi quá trình phân hạch tự phát tăng cao. Sau đó, toàn bộ thiết kế vũ khí plutoni đã được thay đổi để tạo ra một mẫu mới có khả năng nổ phức tạp hơn có tên là "Fat Man".

Quả bom nguyên tử thử nghiệm đầu tiên có tên là "Trinity" được chế tạo thành công vào tháng 7 năm 1945. Khối lượng quả bom khoảng 4 tấn, trong đó có 6,2 kg plutoni. Khoảng 20% plutoni được dùng trong

Đồng vị ^{239}Pu và ^{233}U như vậy có thể được điều chế từ lò phản ứng hạt nhân sử dụng urani tự nhiên hoặc urani đã được làm giàu ^{235}U.

Trong bất kỳ lò phản ứng hạt nhân nào cũng hình thành một lượng lớn các mảnh phân hạch khác nhau. Nhiều mảnh phân hạch lại có tiết diện bắt nơtron lớn. Kết quả là đến một thời điểm nào đó số nơtron bắn phá không còn đủ khả năng để thực hiện phản ứng phân hạch hạt nhân đồng vị làm nhiên liệu. Như thế, yêu cầu phải thay thế nhiên liệu là điều tất yếu. Thanh nhiên liệu đã qua sử dụng sẽ được chuyển ra khỏi lò phản ứng để đem đi tái chế hoặc chôn lấp.

Quá trình công nghệ bắt đầu từ khai thác, xử lý quặng, chế tạo nhiên liệu hạt nhân, sử dụng nhiên liệu trong lò phản ứng đến việc xử lý, tái chế nhiên liệu là một quá trình khép kín và được gọi là chu trình nhiên liệu hạt nhân. Căn cứ vào đặc điểm lò phản ứng, dạng nhiên liệu và nhu cầu tái chế nhiên liệu đã sử dụng, người ta phân biệt ba loại chu trình nhiên liệu hạt nhân:

Chu trình sử dụng nhiên liệu một lần

Nhiên liệu sau khi sử dụng được đưa ra khỏi lõi lò rồi chuyển đến bể làm nguội để các mảnh phân hạch sống ngắn phân rã gần hết. Sau đó, được đem đi chôn cất vĩnh viễn. Loại chu trình này được thực hiện ở nhiều quốc gia có nhà máy điện hạt nhân.

Chu trình lặp của lò phản ứng nhiệt (lò nước nhẹ)

Trong chu trình này, sau khi đã làm nguội, nhiên liệu đã sử dụng được đem đi tái chế để tách urani và plutoni ra khỏi các sản phẩm phân hạch. Cả urani và plutoni đã tách ra được sử dụng để sản xuất nhiên liệu loại MOX. Nhiên liệu này lại được đưa vào lò để sử dụng. Về nguyên tắc, nhiên liệu MOX sau khi sử dụng có thể được tái chế và chu trình có thể được lặp lại nhiều lần. Hiện nay có 4 nước là Pháp, Anh, Nhật Bản và Bỉ đang sản xuất nhiên liệu MOX cho các lò phản ứng sử dụng nhiên liệu này.

Chu trình lò phản ứng tái sinh nhanh

Trong lò phản ứng loại này (Fast Breeder Reactor-FBR), tốc độ hình thành các hạt nhân có khả năng phân hạch lớn hơn tốc độ phân hạch. Khi

vận hành thích hợp, lò FBR có thể sinh ra plutoni phân hạch nhiều hơn lượng plutoni được nạp vào lò. Do giá thành xây dựng và chi phí vận hành cao và mặt khác urani tự nhiên có giá thành rẻ nên các lò FBR ít được sử dụng trong thực tế. Trong các lò phản ứng, urani và thori hầu hết được dùng ở dạng kim loại, đôi khi ở dạng đioxit.

Đối với nhiên liệu được làm giàu urani thì công nghệ sản xuất thanh nhiên liệu dùng đioxit, gồm các bước:

- Thăm dò, khai thác quặng urani;
- Xử lý quặng để tách và làm giàu urani;
- Tinh chế và chuyển hóa urani kỹ thuật thành UF_6;
- Làm giàu đồng vị ^{235}U;
- Tái chuyển hóa UF_6 thành bột UO_2;
- Ép viên và thiêu kết viên UO_2;
- Đưa viên UO_2 vào thanh nhiên liệu và lắp ráp các bó nhiên liệu.

Đối với thanh nhiên liệu dùng urani tự nhiên thì công nghệ sản xuất thanh nhiên liệu dùng đioxit gồm các giai đoạn:

- Thăm dò, khai thác quặng urani;
- Xử lý quặng để tách và làm giàu urani;
- Tinh chế urani đến độ tinh khiết hạt nhân;
- Điều chế bột UO_2;
- Ép viên và thiêu kết viên UO_2;
- Đưa viên gốm UO_2 vào thanh nhiên liệu và lắp ráp các bó nhiên liệu.

Trong chu trình nhiên liệu hạt nhân, nhiệm vụ của hóa học nhiên liệu hạt nhân là:

- Tách và làm giàu urani, thori từ quặng.
- Tách các đồng vị urani hoặc làm giàu urani tự nhiên bằng đồng vị ^{235}U.

bom Trinity đã trải qua quá trình phân hạch để tạo ra sự nổ tương đương với 20.000 tấn TNT.

Quả bom được thả xuống Nagasaki vào ngày 9/8/1945 có thiết kế giống hệt quả bom "Fat Man". Quả bom này đã làm chết hơn 70.000 người và làm bị thương hơn 60.000 người (tổng số dân cư 240.000 người).

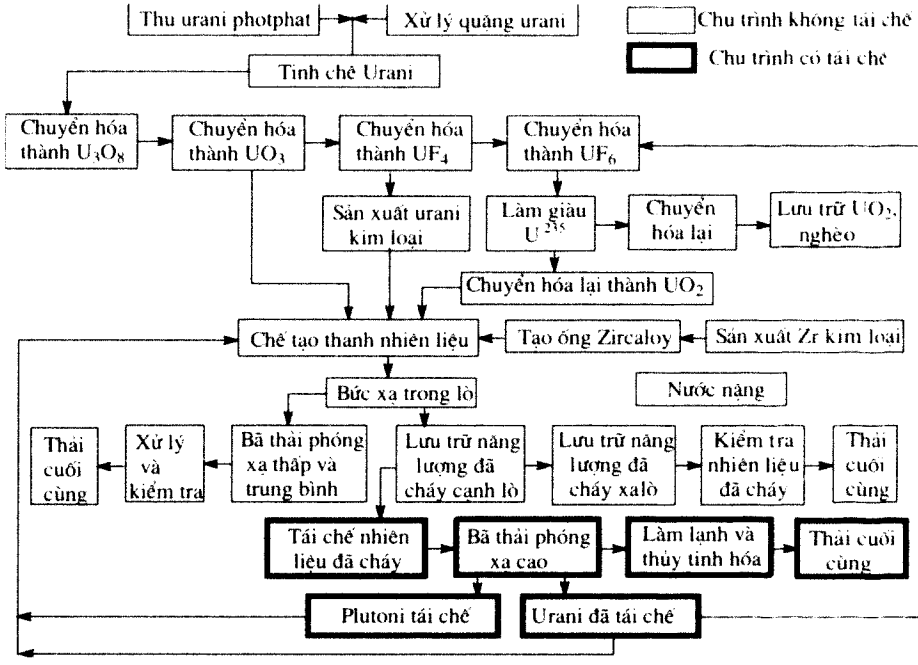
Quả bom "Little Boy" được thả xuống Hiroshima vào ngày 6/8/1945, sử dụng nhiên liệu ^{235}U đã làm chết hơn 140.000 người. Quả bom này nặng 4,4 tấn dài 3 m, đường kính 71 cm có sức nổ tương đương với 16.000 tấn thuốc nổ TNT. Nó có khoảng 64 kg urani, trong đó có 0,7 kg tham gia phản ứng hạt nhân và chỉ có 0,6 gam trong số này được chuyển thành năng lượng.

Plutoni tồn tại trong tự nhiên với lượng vô cùng nhỏ nên các đồng vị mà người ta quan tâm đều được điều chế bằng phản ứng hạt nhân. ^{239}Pu được sản xuất chủ yếu bằng phương pháp tách hóa học nó từ các thanh nhiên liệu hạt nhân urani đã qua sử dụng. Đến nay, có đến hàng ngàn tấn plutoni được sản xuất dưới dạng thương mại.

Đồng vị ^{239}Pu được tạo thành trong lò phản ứng sử dụng nhiên liệu urani cùng với neptuni và một lượng lớn các sản phẩm phân hạch khác. Mục đích xử lý thanh nhiên liệu đã qua sử dụng là tách plutoni, thu hồi urani để tái chế nhiên liệu và tách các đồng vị sống dài khác trong sản phẩm phân hạch. Việc tách plutoni khỏi urani dựa trên nguyên tắc oxi hóa urani lên hóa trị (VI) và khử plutoni về mức oxi hóa thấp hơn để phân tách chúng. Để tách plutoni khỏi các sản phẩm phân hạch khác lại tiến hành oxi hóa plutoni lên trạng thái oxi hóa (VI).

5.4.8. Chu trình nhiên liệu hạt nhân

Ngày nay, nhiên liệu hạt nhân được dùng là đồng vị của các nguyên tố nặng có khả năng phân hạch hạt nhân dây chuyền. Có 3 đồng vị hiện đang được sử dụng là ^{235}U tự nhiên và hai đồng vị nhân tạo là ^{239}Pu và ^{233}U. Đồng vị ^{235}U được tách từ hỗn hợp tự nhiên các đồng vị của urani trong các loại quặng. Đồng vị ^{239}Pu thu được nhờ phản ứng hạt nhân bắn phá ^{238}U bằng nơtron. Đồng vị ^{233}U thu được nhờ thực hiện phản ứng bắn phá ^{232}Th tự nhiên bằng nơtron.



Hình 5.7. Chu trình nhiên liệu hạt nhân urani

- Điều chế urani và thori kim loại (hoặc đioxit của nó) có độ sạch cao.
- Tách đồng vị ^{239}Pu và ^{233}U khỏi thanh nhiên liệu hạt nhân đã sử dụng.
- Làm sạch ^{239}Pu và ^{233}U khỏi các nguyên tố là sản phẩm phân hạch và các tạp chất phát α.
- Tách thu hồi urani và thori từ thanh nhiên liệu đã sử dụng.
- Tách riêng rẽ các sản phẩm phân hạch theo yêu cầu sử dụng
- Xử lý các chất thải phóng xạ.

Dưới đây là sơ đồ tổng quát về quy trình tách ^{235}U, ^{233}U và ^{239}Pu.

phân hủy những quặng có chứa các oxit của thori, titani, tantali, niobi và các nguyên tố đất hiếm. Nếu urani có trong quặng ở trạng thái oxi hóa (IV) thì việc xử lý bằng axit cần sự có mặt của các chất oxi hóa như pyrolusite, $NaClO_3$, HNO_3, Fe(III), VO^{2+}... Nung quặng để phân hủy các hợp chất hữu cơ và hợp chất cacbonat, các sunfua sẽ bị oxi hóa, arsen và antimon bị loại bỏ. Việc nung được thực hiện sau khi cho vào quặng các muối có khả năng tạo với oxit urani các hợp chất uranat. Sau khi nung, quặng lại được ngâm chiết với axit để chuyển urani vào trong dung dịch ở dạng uranyl. Trong công nghiệp, người ta thường ngâm chiết với axit H_2SO_4 (là axit rẻ nhất):

$$U_3O_8 + 4H_2SO_4 + MnO_2 = 3UO_2SO_4 + MnSO_4 + 4H_2O \qquad (5.53)$$

Sau ngâm chiết, thu được dung dịch chứa urani và một số nguyên tố đi kèm như Fe, Mn, Ni, Al, Cu... Tách urani khỏi hỗn hợp này bằng phương pháp kết tủa, sắc ký hoặc chiết dung môi.

Từ dung dịch axit, kết tủa urani dưới dạng hiđroxit bằng cách trung hòa dung dịch bởi kiềm hoặc NH_3, CaO, MgO. Lượng urani có trong phần làm giàu vẫn còn khá thấp. Đôi khi người ta thực hiện kết tủa urani dưới dạng photphat sau khi đã khử urani về urani (IV) bằng Fe hoặc Al.

Việc tách sắc kí trao đổi ion urani được thực hiện trên cột trao đổi anion để hấp thụ phức anion sunfat của urani.

Việc chiết urani được thực hiện bằng các tác nhân chiết như TBP, TTA, metyl isobutyl keton, diethyl ete, axit ethylhexylphotphoric... Trường hợp ngâm chiết quặng bằng H_2SO_4 thì dung môi chiết tốt nhất là este của axit phophoric và ankylamin. TBP không dùng được trong trường hợp này vì chiết không chọn lọc.

Ngâm chiết bằng cacbonat: Phương pháp này dựa trên khả năng tạo thành phức tan của urani (VI) với ion cacbonat:

$$UO_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2NaOH \qquad (5.54)$$

Để ngăn chặn việc hình thành natri điuranat, người ta sử dụng hỗn hợp Na_2CO_3 và $NaHCO_3$. Phương pháp cacbonat không thích hợp với quặng khó tan có chứa oxit của đất hiếm, thori, titani, tantanli và oxit niobi.

Việc phân hủy quặng có chứa urani (IV) được tiến hành với sự có mặt của các tác nhân oxi hóa như oxi, $KMnO_4$...

$$UO_2 + 1/2O_2 + CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2OH \qquad (5.55)$$

Đối với quặng urani-vanadi, trước tiên phải nung với NaCl để chuyển vanadi sang dạng hòa tan. Công đoạn này cho phép tách được urani ra khỏi nhiều nguyên tố đi kèm.

Sau khi ngâm chiết bằng cacbonat, urani được tách khỏi dung dịch ngâm chiết bằng phương pháp kết tủa dưới dạng $Na_2U_2O_7$ với NaOH hoặc bằng phương pháp sắc kí trao đổi anion.

Đối với quặng urani-vanadi có hàm lượng vanadi được chiết ra cao thì phép kết tủa được thực hiện bằng cách trung hòa dung dịch chiết với H_2SO_4 đến pH = 6. Phản ứng sau đây sẽ xảy ra:

$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] + NaVO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$NaUO_2VO_4.nH_2O + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 + 2H_2O \qquad (5.56)$$

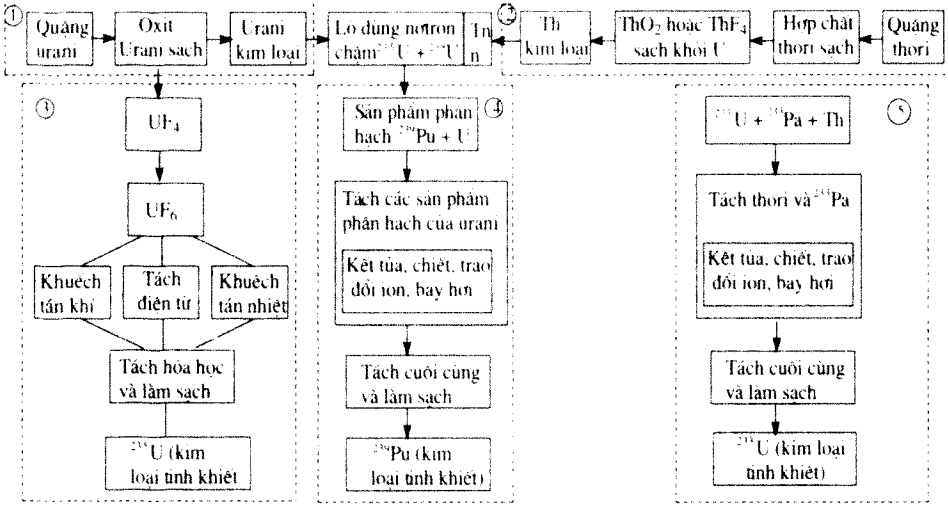
Với quặng có hàm lượng urani thấp thì việc tách urani sẽ được thực hiện bằng phương pháp sắc kí. Phức cacbonat được hấp thụ chọn lọc trên nhựa trao đổi và được rửa ra khỏi cột bằng dung dịch $NaNO_3$ 1M có chứa Na_2CO_3.

Flo hóa quặng urani: Ngoài 2 phương pháp trên, phương pháp flo hóa cũng được dùng khi quặng giàu urani. Quặng được nung ở nhiệt độ 600°C với HF và sau đó là với brom triflorua BrF_3. Trước hết UF_4 được hình thành và sau đó là UF_6 có khả năng bay hơi cao được hình thành. Ngoài ra, SiO_2 và một số các nguyên tố khác cũng được flo hóa. Điều này làm tăng lượng HF tiêu tốn nên giá thành sẽ cao.

c) Điều chế một số hợp chất của urani

Để điều chế urani kim loại và tách các đồng vị của urani thì cần thiết phải chuyển urani về dạng UF_4 và UF_6.

Điều chế UF_4: Quá trình tách và làm sạch urani cho ta dung dịch chứa U(VI). Từ dung dịch này, thực hiện phép kết tủa $(NH_4)_2U_2O_7$. Nung kết tủa để thu UO_3. Cũng có thể thu được UO_3 bằng cách phân hủy $UO_2(NO_3)_2$. Khử UO_3 về UO_2 bằng hiđro. Flo hóa UO_2 bằng HF hoặc NH_4HF_2:



Hình 5.8. Sơ đồ tách ^{235}U, ^{239}Pu và ^{233}U

1. Điều chế urani kim loại từ quặng; 2. Điều chế thori kim loại từ quặng;
3. Tách ^{235}U; 4. Tách ^{239}Pu; 5. Tách ^{233}U

5.5. TÁCH URANI TỪ QUẶNG

5.5.1. Xử lý quặng urani và thu hồi urani

a) Làm giàu quặng

Hầu hết các quặng urani đều có hàm lượng urani khá nhỏ. Vì vậy, cần phải làm giàu urani trước khi tinh chế và làm sạch nó. Tiến hành nghiền nhỏ quặng rồi làm giàu bằng phương pháp tuyển trọng lượng. Những khoáng có tỷ trọng cao như uranite, pitchblende được lắng xuống trước, sau đó là các carnolit, torbernit. Những khoáng khác thì bở ra và tạo nên các huyền phù bền. Một vài khoáng vật khác như uranothorit, niobat-tantalat của urani được làm giàu bằng phương pháp tuyển nổi. Sau công đoạn làm giàu, quặng urani được đem đi xử lý tiếp theo.

b) Xử lý quặng đã được làm giàu urani

Hòa tách quặng: Có 2 phương pháp hòa tách quặng chủ yếu là ngâm chiết axit và ngâm chiết cacbonat.

Ngâm chiết bằng axit: Phương pháp ngâm chiết quặng urani bằng axit là phương pháp khá phổ biến. Phương pháp này được sử dụng để

$$UO_2 + 4HF \longrightarrow UF_4 + 2H_2O \quad (5.57)$$

$$2UO_2 + 5NH_4HF_2 \longrightarrow 2NH_4UF_6 + 3NH_3 + 4H_2O \quad (5.58)$$

$$NH_4UF_5 \longrightarrow UF_4 + NH_4F \quad (5.59)$$

Cũng có thể điều chế UF_4 bằng florua hóa trực tiếp UO_3 hoặc $(NH_4)_2U_2O_7$ ở nhiệt độ cao với NH_4HF_2 hoặc freon-12. Quá trình này xảy ra như sau:

$$3UO_3 + 6NH_4HF_2 \xrightarrow{400-700^oC} 3UF_4 + 9H_2O + 4NH_3 + N_2 \quad (5.60)$$

$$UO_3 + 2CCl_2F_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{400^oC} UF_4 + 2CO_2 + 2Cl_2 \quad (5.61)$$

Ở nhiệt độ thấp sẽ tạo thành UO_2F_2. Nếu không có mặt oxi thì phản ứng xảy ra như sau:

$$UO_3 + 2CCl_2F_2 \xrightarrow{400^oC} UF_4 + CO_2 + Cl_2 + COCl_2 \quad (5.62)$$

rồi:

$$3COCl_2 + UO_3 \longrightarrow UCl_4 + 3CO_2 + Cl_2 \quad (5.63)$$

$$UCl_4 + 2CCl_2F_2 \longrightarrow UF_4 + 2CCl_4 \quad (5.64)$$

Oxit U_3O_8 được sinh ra khi phân hủy UO_3 trong quá trình trên cũng phản ứng với freon-12 theo phản ứng:

$$U_3O_8 + 6CCl_2F_2 \longrightarrow 3UF_4 + 2Cl_2 + 4COCl_2 + 2CO_2 \quad (5.65)$$

UO_3 (còn gọi là oxit vàng) cũng có thể được flo hóa với freon-11 theo phản ứng:

$$UO_3 + 4CCl_3F \longrightarrow UF_4 + 3COCl_2 + CCl_4 + Cl_2 \quad (5.66)$$

Hợp chất $UF_4.(5/2)H_2O$ cũng có thể thu được bằng việc kết tủa U(VI) từ dung dịch axit HF. Khi có mặt ion Na^+ hoặc NH_4^+ thì $NaUF_5$ hoặc NH_4UF_5 sẽ được tạo thành. Việc điều chế muối khan UF_4 từ muối $UF_4.(5/2)H_2O$ là rất khó khăn. Trong dung dịch HF 20% sẽ tạo nên $UF_4.(1/4)H_2O$. Nung $UF_4(1/4)H_2O$ ở 270°C thu được muối khan UF_4.

Điều chế UF_6: UF_6 có thể thu được bằng việc flo hóa UF_4 bằng khí F_2 hoặc AgF_2:

$$UF_4 + F_2 \longrightarrow UF_6 \quad (5.67)$$

$$UF_4 + 2AgF_2 \longrightarrow UF_6 + 2AgF \quad (5.68)$$

$$2AgF + F_2 \longrightarrow 2AgF_2 \quad (5.69)$$

$$Th_3(PO_4)_4 + 12NaOH \longrightarrow 3Th(OH)_4 + 4Na_3PO_4 \quad (5.80)$$

$$LnPO_4 + 3NaOH \longrightarrow Ln(OH)_3 + Na_3PO_4 \quad (5.81)$$

Sản phẩm sau công đoạn xử lý ở trên được hòa tan vào nước để tách loại các photphat. Ngoài các phương pháp này, người ta còn dùng các phương pháp khác như clo hóa quặng, khử các photphat trong phễu hồ quang bằng than cốc trộn với sữa vôi và khoáng fenspat hoặc phương pháp phá quặng với fluosilicat.

b) Phương pháp tách thori

Sau công đoạn xử lý quặng ở trên, ta thu được dung dịch có chứa thori, đất hiếm (là chủ yếu). Để tách thori khỏi đất hiếm người ta dựa vào độ tan khác nhau của hiđroxit hay của một số muối thori và đất hiếm hoặc dùng kỹ thuật chiết, trao đổi ion.

Khi trung hòa dung dịch axit thu được sau xử lý thì thori sẽ kết tủa ở pH = 3,5 ÷ 5,5, còn đất hiếm kết tủa ở môi trường có pH = 6,2 ÷ 8,2. Việc hòa tan hiđroxit hỗn hợp với axit cũng xảy ra một cách hiệu quả khi pH đạt các giá trị tương ứng như đã nêu ở trên.

Hiện tượng cũng xảy ra tương tự như photphat của thori và đất hiếm được kết tủa hoặc hòa tan trong axit. Thori photphat sẽ kết tủa từ dung dịch axit H_2SO_4 ở pH ≈ 1, còn photphat đất hiếm kết tủa ở pH = 2,3 ÷ 4,5.

Phương pháp trung hòa dung dịch axit sau khi xử lý quặng bằng axit hoặc phương pháp hòa tan kết tủa bằng axit sau khi xử lý quặng bằng kiềm cho phép thu được sản phẩm giàu thori nhưng có chứa một lượng các nguyên tố đất hiếm, urani, sắt, silic, photpho, clo và một sản phẩm khác là phần giàu các nguyên tố đất hiếm.

Phần giàu thori được hòa tan trong axit. Tiến hành chiết để thu được thori tinh khiết.

Ngoài ra, có thể làm giàu thori bằng phép kết tủa thori sunfat và thori oxalat. Hiđroxit của thori và đất hiếm được xử lý bằng H_2SO_4 50% để kết tủa thori sunfat (có chứa cả đất hiếm, urani, sắt, photpho, silic). Để làm sạch khỏi tạp chất nói trên thì thori sunfat được xử lý tiếp với NaOH. Sau đó các hiđroxit được hòa tan trong H_2SO_4. Kết tủa thori sunfat sau đó được chuyển về dạng nitrat.

Nếu xử lý dung dịch axit thu được sau công đoạn làm giàu quặng bằng hỗn hợp H_2SO_4 và H_3PO_4 đậm đặc thì hầu hết các đất hiếm sẽ kết tủa trước. Sau đó, cô dung dịch để thu lấy thori sunphophotphat.

Cũng có thể tách thori bằng cách hòa tan các hiđroxit của thori và đất hiếm trong HCl. Sau đó cho $H_2C_2O_4$ vào dung dịch để kết tủa thori oxalat. Kết tủa này lại được chuyển về dạng hiđroxit. Sau đó hòa tan kết tủa hiđroxit trong HNO_3. Quá trình làm sạch tiếp theo được thực hiện bằng phương pháp chiết với TBP.

Để tách thori có thể tiến hành phép chiết với đietyl ete (chỉ urani được chiết). Dung dịch TTA 0,25M trong benzen ở pH = 1 chiết hiệu quả thori khỏi các nguyên tố actinit và đất hiếm. Các ion U(IV), Pu(IV), Np(IV), Zr(IV), Hf(IV) và Fe(III) được chiết cùng với thori nhưng khi giải chiết bằng dung dịch axit 1M thì các ion này sẽ ở lại trong pha hữu cơ.

Việc tách thori khỏi các nguyên tố khác có thể được thực hiện bằng sử dụng cột trao đổi anion hoặc cation. Ion Th(IV) được hấp thụ lên cột mạnh hơn các ion có hóa trị thấp hơn (như ion đất hiếm). Không thể rửa giải thori ra khỏi cột bằng dung dịch HNO_3 hoặc HCl ở bất kỳ nồng độ nào mà phải dùng các tác nhân tạo phức như axit citric, axit oxalic, $NaHSO_4$, florua, cacbonat.

Việc tách thori khỏi urani, neptuni, plutoni (trừ Pu(III)), protactini và những kim loại khác có thể được thực hiện bằng cột trao đổi anion vì các nguyên tố này tạo phức bền với HCl còn thori thì không. Không thể dùng phương pháp này để tách thori khỏi đất hiếm và các nguyên tố actinit ở trạng thái oxi hóa (III).

c) Điều chế một số hợp chất của thori

Để điều chế nhiên liệu hạt nhân thì các hợp chất quan trọng nhất trong dây chuyền công nghệ là ThO_2, ThF_4, $ThCl_4$.

ThO_2: Được sản xuất bằng nung thori oxalat trong không khí:

$$Th(C_2O_4)_2.2H_2O + O_2 \longrightarrow ThO_2 + 4CO_2 + 2H_2O \qquad (5.82)$$

ThF_4: Được điều chế bằng flo hóa ThO_2 với HF ở 500°C hoặc bằng kết tủa trực tiếp ThF_4 từ dung dịch $Th(NO_3)_4$ với H_2F_2 trong điều kiện đun nóng:

Người ta còn dùng phương pháp khác là chuyển muối urani(VI) về dạng oxit UO_3 hoặc U_3O_8 rồi flo hóa chúng bằng F_2:

$$2UO_3 + 6F_2 \longrightarrow 2UF_6 + 3O_2 \quad (5.70)$$

$$U_3O_8 + 9F_2 \longrightarrow 3UF_6 + 4O_2 \quad (5.71)$$

Một phương pháp khác là flo hóa trực tiếp urani kim loại bằng ClF_3, BrF_3 hoặc BrF_5:

$$U + 2BrF_3 \longrightarrow UF_6 + Br_2 \quad (5.72)$$

$$Br_2 + 3F_2 \longrightarrow 2BrF_3 \quad (5.73)$$

Trong công nghiệp, người ta dùng oxi để oxi hóa UF_4 ở 800°C:

$$2UF_4 + O_2 \xrightarrow{800^\circ C} UF_6 + UO_2F_2 \quad (5.74)$$

Sau đó thu hồi urani trong UO_2F_2 bằng thực phản ứng:

$$UO_2F_2 + H_2 \longrightarrow UO_2 + 2HF \quad (5.75)$$

$$UO_2 + 4HF \longrightarrow UF_4 + 2H_2O \quad (5.76)$$

5.5.2. Xử lý quặng thori và tách thori

a) Xử lý quặng thori

Quặng monazit có chứa thori được làm giàu thori bằng phương pháp tách điện từ. Phần quặng giàu thori được xử lý bằng phương pháp axit hoặc phương pháp kiềm.

Trong phương pháp axit, quặng được đun với axit H_2SO_4 đậm đặc ở 200°C:

$$Th_3(PO_4)_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 3Th(SO_4)_2 + 4H_3PO_4 \quad (5.77)$$

$$ThSiO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Th(SO_4)_2 + SiO_2 + 2H_2O \quad (5.78)$$

$$2LnPO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Ln_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4 \quad (5.79)$$

(Ln = đất hiếm).

Các hợp chất sunfat sau đó được hòa tan vào nước.

Trong phương pháp kiềm, monazit được đun nóng với NaOH ở nhiệt độ 300 ÷ 400°C hoặc đun với Na_2CO_3 ở 800 ÷ 900°C. Cũng có thể dùng dung dịch NaOH đậm đặc. Khi đó xảy ra phản ứng:

$$ThO_2 + 4HF \xrightarrow{500^oC} ThF_4 + 2H_2O \quad (5.83)$$

$$Th(NO_3)_4 + 2H_2F_2 \xrightarrow[H_2O]{95^oC} ThF_4.xH_2O + 4HNO_3 \quad (5.84)$$

$$ThF_4.xH_2O \xrightarrow[HF]{300-400^oC} ThF_4 + xH_2O \quad (5.85)$$

Có thể điều chế ThF_4 bằng phản ứng giữa ThO_2 với freon-12:

$$ThO_2 + 2CCl_2F_2 \longrightarrow ThF_4 + 2COCl_2 \quad (5.86)$$

$ThCl_4$: Được điều chế bằng phương pháp clo hóa hợp chất thori oxalat với clo hoặc với CCl_4 khi có mặt than chì:

$$4Th(C_2O_4)_2 + 4Cl_2 \xrightarrow{327^oC} 2ThO_2 + 2ThCl_4 + 12CO_2 + 4CO \quad (5.87)$$

$$2ThO_2 + 3Cl_2 + 3CO \xrightarrow{527^oC} ThCl_4 + ThOCl_2 + 3CO_2 \quad (5.88)$$

$$ThOCl_2 + Cl_2 + C \xrightarrow{677^oC} ThCl_4 + CO \quad (5.89)$$

Người ta còn điều chế $ThCl_4$ bằng cách clo hóa ThO_2 với C (than chì) khi có mặt $FeCl_3$ và hỗn hợp nóng chảy NaCl + KCl. Quá trình xảy ra theo phản ứng:

$$ThO_2 + C + 4FeCl_3 \longrightarrow ThCl_4 + CO_2 + 4FeCl_2 \quad (5.90)$$

$$4FeCl_2 + 2Cl_2 \longrightarrow 4FeCl_3 \quad (5.91)$$

Thori kim loại: Nguồn nguyên liệu để điều chế thori kim loại là muối kép thori natri clorua $ThCl_4.NaCl$. Để chuẩn bị muối kép này ta thực hiện quá trình sau: Kết tủa $ThOCO_3$ bằng Na_2CO_3. Hòa tan $ThOCO_3$ trong HCl 37% dư. Làm bay hơi dung dịch trong sự có mặt của NH_4Cl để ngăn chặn sự thủy phân:

$$ThOCO_2 + 4HC + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4Cl)_2.ThCl_4.2H_2O + CO_2 \quad (5.92)$$

Trộn muối kép trên với NaCl và đun đến 260°C để tách nước:

$$(NH_4Cl)_2.ThCl_4.2H_2O \longrightarrow (NH_4Cl)_2.ThCl_4 + 2H_2O \quad (5.93)$$

$$(NH_4Cl)_2.ThCl_4 + NaCl \longrightarrow ThCl_4.NaCl + 2NH_4Cl \quad (5.94)$$

Thori kim loại độ sạch cao có thể thu được bằng cách khử ThO_2, ThF_4, $ThCl_4$ bởi Ca hoặc bằng cách khử $ThCl_4$ bởi hỗn hợp Mg hoặc Na hay điện phân ThF_4 trong hỗn hợp nóng chảy KCl + NaCl.

5.6. XỬ LÝ THANH NHIÊN LIỆU HẠT NHÂN ĐÃ QUA SỬ DỤNG

5.6.1. Hòa tan thanh nhiên liệu

Thanh nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng có thành phần phụ thuộc vào thành phần của thanh nhiên liệu ban đầu nhưng nói chung gồm có:

- Các đồng vị ban đầu của urani hoặc thori không bị biến đổi hạt nhân.

- Các đồng vị plutoni, neptuni, americi và curi được hình thành trong quá trình phân hạch.

- Sản phẩm phân hạch của ^{235}U, ^{233}U hoặc ^{239}Pu. Sau khi đã sử dụng, thanh nhiên liệu được chuyển từ trung tâm của lò sang khu vực làm mát để các đồng vị sống ngắn phân rã hết. Thông thường, thanh nhiên liệu được đưa vào ngâm trong bể nước khoảng 2 ÷ 5 năm. Sau đó, thanh nhiên liệu được chuyển đến nhà máy xử lý.

Ngâm thanh nhiên liệu trong dung dịch NaOH hoặc HNO_3 để hòa tan lớp bọc bên ngoài bằng nhôm. Nếu vỏ bọc thanh nhiên liệu làm bằng zirconi thì hòa tan trong HF hoặc NH_4F, nếu làm bằng thép không rỉ thì hòa tan trong H_2SO_4.

Khi hòa tan thanh nhiên liệu trong axit HNO_3 55%, phản ứng xảy ra như sau:

$$U + (9/2)HNO_3 \longrightarrow UO_2(NO_3)_2 + 1{,}57NO + 0{,}84NO_2 + \\ + 0{,}0005N_2O + 0{,}0445N_2 + 2{,}25H_2O \qquad (5.95)$$

Quá trình hòa tan sẽ thuận lợi nếu có mặt oxi và phản ứng hoà tan sẽ không sinh ra khí:

$$U + 2HNO_3 + 3/2O_2 \longrightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_2O \qquad (5.96)$$

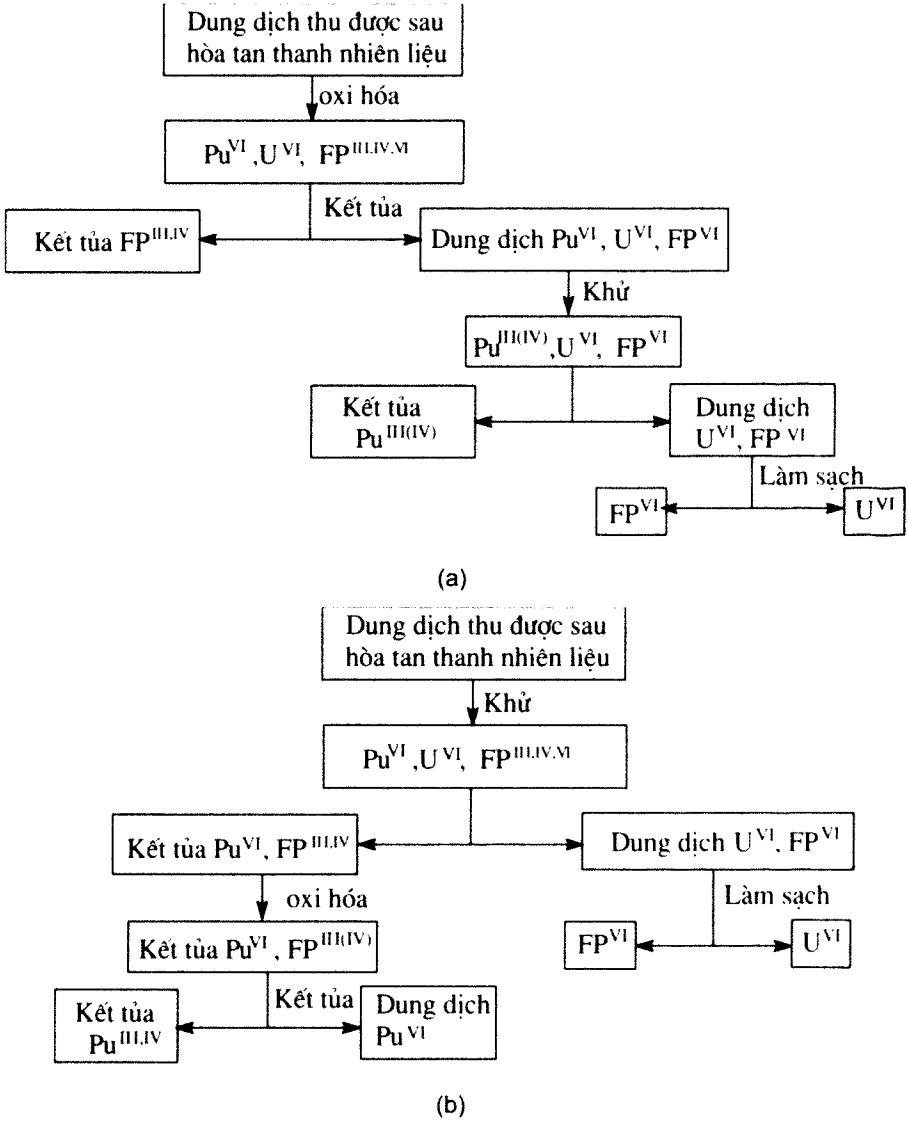
Việc hòa tan thanh nhiên liệu thori được thực hiện bằng dung dịch HNO_3 12M ở 105°C ÷ 115°C và có mặt HF để thúc đẩy quá trình.

5.6.2. Thu hồi urani và plutoni

Quá trình này dựa vào sự khác nhau về trạng thái oxi hóa của urani, thori và plutoni. Các phương pháp kết tủa, chiết, trao đổi ion đều được sử dụng. Trong công nghiệp, để thu được sản phẩm có độ sạch cao thì các công đoạn kết tủa, oxi hóa (khử) và làm sạch phải được lặp lại nhiều lần.

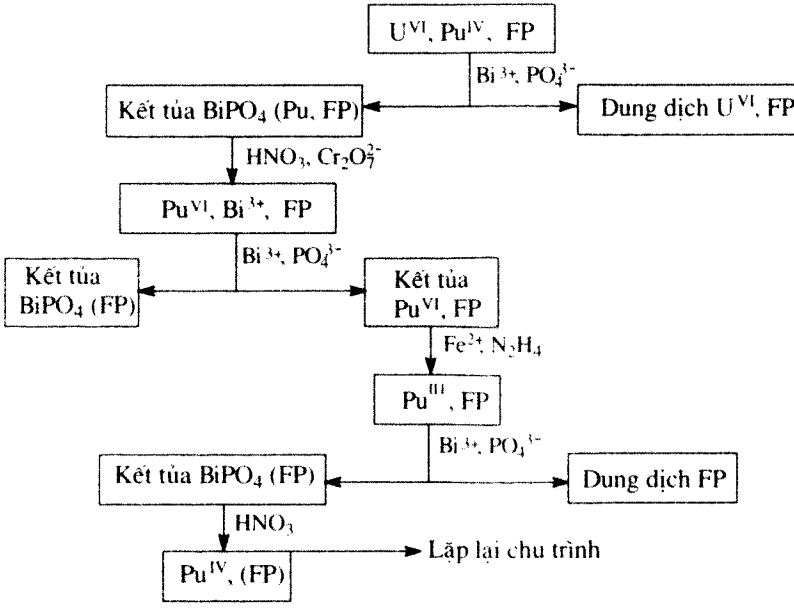
a) Phương pháp kết tủa

Để tách bằng phương pháp kết tủa, người ta áp dụng 3 phương pháp sau đây: Bismut-photphat, Lantan-sulphat, Lantan-florua. Dưới đây là sơ đồ quy trình tách urani và plutoni từ dung dịch thu được sau hòa tan thanh nhiên liệu đã sử dụng:



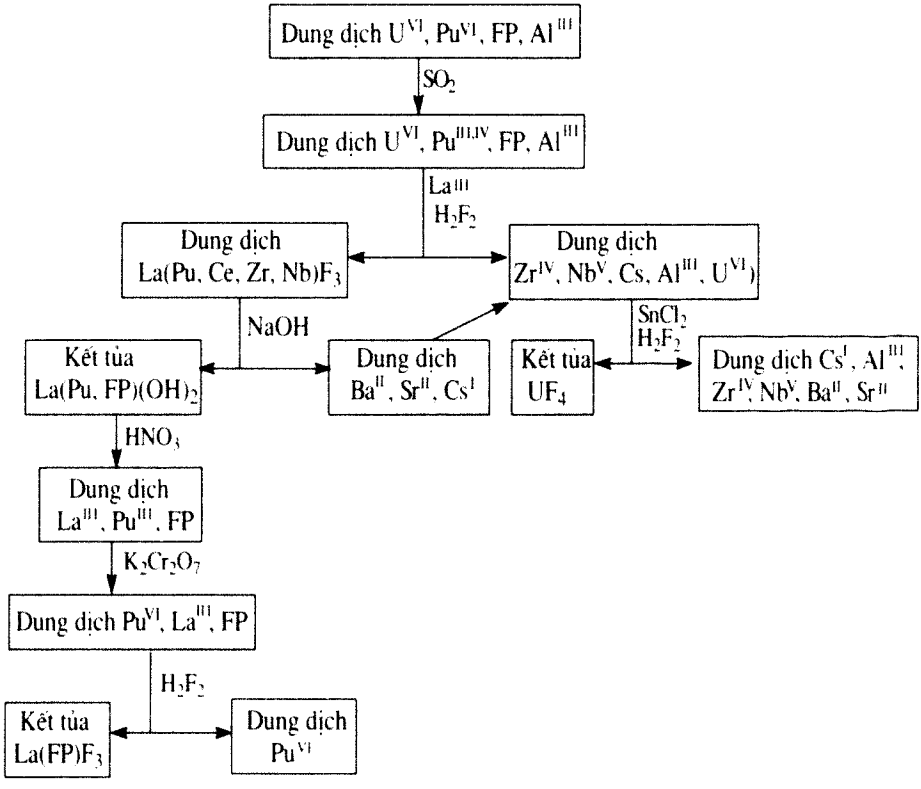
Hình 5.9. Sơ đồ tách Pu bằng kết tủa có chất mang [2]
(a) Phương án 1; (b) Phương án 2; FP: sản phẩm phân hạch.

Phương pháp bismut-photphat: Sau khi hòa tan thanh nhiên liệu bằng $NaNO_3$, Pu được khử về Pu(IV). Thêm Na_2SO_4 vào dung dịch để giữ cho urani trong dung dịch nằm dưới dạng phức và bismut như là một chất mang. Ở pH thấp thì bismut photphat sẽ kết tủa và mang theo plutoni và một số sản phẩm phân hạch. Sau đó, quá trình làm sạch (hòa tan, kết tủa) được làm lại vài lần. Plutoni được oxi hóa bằng $KMnO_4$ hoặc $K_2Cr_2O_7$ trong dung dịch HNO_3 để chuyển sang Pu(VI). Bismut và một lượng lớn các mảnh phân hạch còn lại sẽ được kết tủa với bismut photphat. Thêm Bi^{3+} sạch vào dung dịch và lặp lại công đoạn như đã nêu ở trên. Sau đó khử Pu(VI) về Pu(III) bằng Fe^{2+} và hiđrazin. Thêm Bi^{3+} để kết tủa plutoni và một phần các mảnh phân hạch còn lại. Hòa tan kết tủa bằng HNO_3 và sau đó lặp lại quy trình tương tự. Thêm ion La^{3+} vào và kết tủa La^{3+} cùng với Pu(III) dưới dạng florua. Để tách riêng lantan và plutoni, tiến hành xử lý với KOH. Hiđroxit tạo thành được hòa tan bằng HNO_3 với sự có mặt của chất oxi hóa. Trong công đoạn này plutoni được chuyển về Pu(VI) để kết tủa tiếp bằng H_2O_2.



Hình 5.10. Chu trình xử lý thu hồi các sản phẩm phân hạch và tách Pu bằng phương pháp bismut-photphat [2]

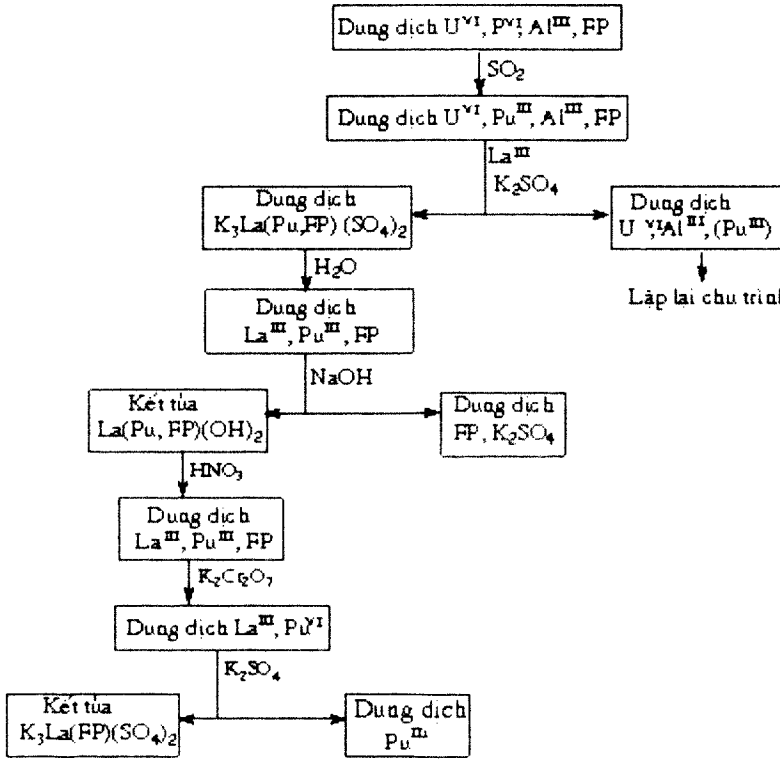
Phương pháp lantan-florua (Xử lý với LaF_3): Phương pháp này dựa vào việc kết tủa florua của plutoni và phần lớn các mảnh phân hạch khỏi urani bằng HF sau khi dung dịch đã được khử bởi SO_2. Để làm sạch khỏi Ba, Sr, Cs, người ta cho NaOH vào dung dịch và đun nóng hỗn hợp. Hiđroxit của plutoni và các sản phẩm phân hạch được hòa tan trong HNO_3. Oxi hóa plutoni lên Pu(VI) bằng $K_2Cr_2O_7$ trong điều kiện đun nóng. Lantan và đất hiếm được kết tủa dưới dạng florua bằng HF. Trung hòa dung dịch có chứa U, Zr, Nb, Cs bằng HNO_3 rồi cho HF vào dung dịch với sự có mặt của $SnCl_2$. Kết tủa urani dưới dạng UF_4, các sản phẩm phân hạch sẽ nằm lại trong dung dịch. Có thể kết tủa urani dưới dạng natri uranyl axetat và urani peoxit.



Hình 5.12. Quy trình xử lý thanh nhiên liệu bằng phương pháp lantan-florua [2]

Phương pháp lantan-sunfat:

Thực hiện kết tủa Pu(IV) với $K_3La(SO_4)_3$. Hòa tan thanh nhiên liệu bằng HNO_3 rồi khử plutoni về Pu(III) và Pu(IV) bằng khí SO_2 ở nhiệt độ phòng. Thêm $La(NO_3)_3$ vào dung dịch đã bão hòa K_2SO_4 để kết tủa plutoni và một lượng nhỏ các mảnh phân hạch. Để tách kết tủa khỏi Ba, Sr, Cs, người ta hòa tan bằng HNO_3. Kết tủa hiđroxit La, đất hiếm, Pu, Nb, Zr bằng NH_3. Hòa tan hiđroxit trong HNO_3 rồi oxi hóa plutoni đến Pu(VI) bằng $K_2Cr_2O_7$ ở nhiệt độ 95 ÷ 98°C. Bão hòa dung dịch bằng K_2SO_4 để kết tủa La, đất hiếm và phần lớn Nb, Zr. Plutoni sẽ nằm lại trong dung dịch. Dung dịch này được tinh chế tiếp để thu plutoni có độ sạch cao. Làm sạch uranium trong dung dịch khỏi các mảnh phân hạch như sau: thêm $La(NO_3)_3$ vào dung dịch để kết tủa $K_3La(SO_4)_3$. Kết tủa này có chứa plutoni, đất hiếm và các mảnh phân hạch khác.



Hình 5.11. Chu trình xử lý thanh nhiên liệu bằng phương pháp Lantan-sunfat [2]

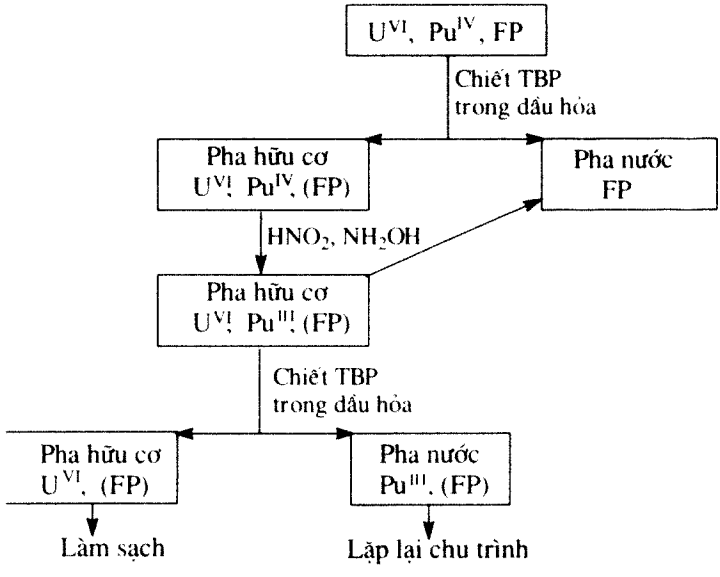
b) Phương pháp chiết dung môi

Việc tách U, Pu và các sản phẩm phân hạch được thực hiện rất hiệu quả với phương pháp chiết bằng TBP, metyl isobutyl xeton (hexon) hoặc chiết bằng các amin.

Bảng 5.11. Hệ số phân bố của U, Pu và các sản phẩm phân hạch trong một số dung môi chiết

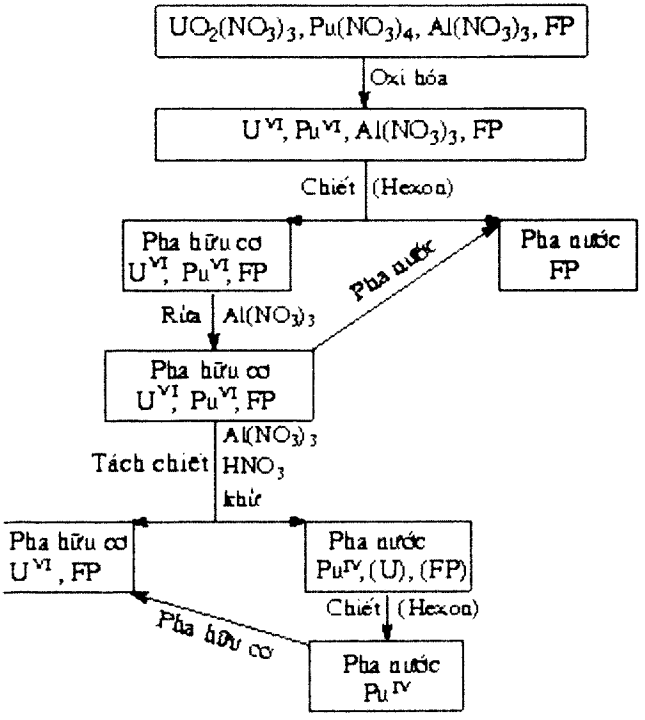
Dung môi	U(VI)	Pu(VI)	Pu(IV)	Pu(III)	Sản phẩm phân hạch
Hexon	1,5	7,6	$1,6.10^{-2}$	$4,5.10^{-4}$	6.10^{-4}
TBP	8,0	0,6	1,5	0,02	2.10^{-3}

Phương pháp Purex: Sau khi hòa tan thanh nhiên liệu bằng HNO_3, tiến hành tách urani và plutoni ra khỏi các nguyên tố khác bằng chiết với các dung môi như TBP. Trước khi chiết phải khử plutoni về Pu(III) bằng hiđrazin. Urrani (IV) và các sản phẩm phân hạch có hóa trị 4 sẽ được chiết, còn Pu(III) sẽ nằm lại trong dung dịch. Giải chiết U(IV) bằng H_2O. Việc làm sạch urani và plutoni được thực hiện bằng cách chiết với TBP và giải chiết với H_2O và cuối cùng là dùng phương pháp sắc kí.



Hình 5.13. Chu trình xử lý thanh nhiên liệu bằng phương pháp Purex [2]

Phương pháp Redox: Phương pháp này dựa vào phép chiết U(VI) và Pu(VI) bằng hexon. Sau khi hòa tan thanh nhiên liệu urani trong HNO_3, tiến hành oxi hóa plutoni về Pu(VI) bằng $K_2Cr_2O_7$. Chiết Pu(VI) cùng với U(VI) bằng hexon.



Hình 5.14. Chu trình xử lý thanh nhiên liệu bằng phương pháp Redox [3]

5.6.3. Thu hồi thori và tách ^{233}Pa, ^{233}U, các sản phẩm phân hạch

Bùn thori được hòa tan trong HNO_3 có chứa HF và cho thêm $Al(NO_3)_3$ vào dung dịch. Muối $Al(NO_3)_3$ ngăn không cho tạo thành thori florua. Tiến hành chiết Th và U bằng dung dịch TBP 40% trong dầu hỏa. Protactini và một phần các sản phẩm phân hạch sẽ nằm lại trong dung dịch. Protactini được tách ra bằng hấp phụ lên MnO_2 hoặc là bằng sắc kí trao đổi ion. Tách thori khỏi urani-233 bằng giải chiết pha hữu cơ với HNO_3 0,1M.

Nếu chiết bằng dung dịch TBP 5% trong dầu hỏa thì chỉ urani được chiết, trong dung dịch còn lại thori, protactini và các sản phẩm phân

hạch. Để tách thori khỏi dung dịch, tiến hành phép chiết với TBP 4% trong dầu hỏa. Sau đó, tách riêng protactini và các sản phẩm phân hạch bằng phương pháp chiết hoặc hấp thụ lên silicagel.

Việc tách thori khỏi urani cũng có thể được thực hiện bằng chiết với hexon từ dung dịch HNO_3.

5.7. XỬ LÝ CHẤT THẢI PHÓNG XẠ

Trong quá trình sản xuất nhiên liệu hạt nhân, điều chế các đồng vị phóng xạ và xử lý để tái sử dụng các thanh nhiên liệu hạt nhân đã sử dụng làm xuất hiện một lượng đáng kể các chất thải phóng xạ. Người ta phân loại chất thải phóng xạ theo mức độ độc phóng xạ (hoạt tính phóng xạ cao, thấp, trung bình) hoặc theo trạng thái vật lý (rắn, lỏng, khí) hay theo đặc điểm phân rã (thời gian sống ngắn, dài) để lựa chọn phương pháp xử lý thích hợp. Trong phần này, chúng ta đề cập chủ yếu đến chất thải phóng xạ trong các nhà máy tái chế nhiên liệu hạt nhân.

5.7.1. Xử lý khí thải phóng xạ

Khí thải phóng xạ được sinh ra chủ yếu trong quá trình cắt mạch và phân hủy các chất. Các đồng vị phóng xạ dễ bay hơi được đưa vào ống xả khí sau khi cho qua dung dịch NaOH và hệ thống lọc có chứa zeolit đặc biệt hoặc chứa than hoạt tính.

Các chất phóng xạ dễ bay hơi có độc tính cao nhất là các mảnh phân hạch iôt và rutheni. Hầu hết các hợp chất dễ bay hơi của iôt (I_2, HI, HIO_3) sẽ bị giữ lại ở thiết bị lọc khí. Theo định kỳ phải thay lưới lọc. Với thiết bị lọc khí, lượng iôt được giữ lại trong nhà máy có thể lớn hơn 99,5%.

Dạng hợp chất dễ bay hơi của rutheri là RuO_4. Hầu hết RuO_4 sẽ được giữ lại trong hệ thống làm sạch khí.

Các đồng vị phóng xạ của khí trơ (như xenon phóng xạ) sẽ phân rã gần như hoàn toàn sau một năm để nguội, nhưng đồng vị krypton-85 có chu kì bán rã 10,7 năm. Đồng vị này vì thế cần phải được xử lý, không cho nó phát sinh vào khí quyển. Đã có nhiều công trình nghiên cứu xử lý krypton. Người ta đã nhận thấy rằng krypton ở trong không khí khô và

sạch có thể được hấp phụ lên màng lọc bằng than hoạt tính ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, một trở ngại là có thể xảy ra phản ứng nổ giữa O_3 được tạo thành với cacbon. Để khắc phục, có thể ngưng tụ krypton-85 lỏng (krypton sôi ở -153^oC) rồi sau đó tiến hành chưng cất. Phương pháp này cho phép thu giữ được hơn 99% krypton-85. Cho krypton vào ống thép hình trụ để chôn sâu xuống đất (sẽ phân rã hết sau 100 năm).

Đồng vị khác được quan tâm là ^3T. Đồng vị này có thể được sinh ra dưới dạng T_2 trong quá trình cắt mạnh các hợp chất hoặc ở dạng HTO trong dung dịch. Người ta thu hồi ^3T không cho thoát ra không khí bằng cách nung thanh nhiên liệu trong khí oxi ở $450 \div 700^oC$ trước khi tiến hành phân hủy. Nước có chứa triti sau đó được tách khỏi nước thường.

Cacbon-14 được hình thành qua phản ứng $^{14}N(n, p)^{14}C$. Đồng vị ^{14}C tồn tại chủ yếu ở dạng CO_2 khi phân hủy thanh nhiên liệu. Hiện nay $^{14}CO_2$ được phát thải vào không khí. Tuy nhiên, có thể thu hồi $^{14}CO_2$ dưới dạng $Ca^{14}CO_3$.

5.7.2. Xử lý chất thải phóng xạ ở dạng lỏng

Những chất thải phóng xạ dạng lỏng có hoạt độ phóng xạ cao (High Level Liquid Waste - HLLW) thường chứa > 99,5% các sản phẩm phân hạch, < 0,5% U và < 0,2% Pu (xem bảng 5.12).

Chất thải phóng xạ dạng lỏng có hoạt độ phóng xạ trung bình (Medium Level Liquid Waste - MLLW) có thể chứa tới 0,5% U và 0,2% Pu). Hoạt độ phóng xạ thường nhỏ hơn 40 GBq/lít (trung bình khoảng 4 GBq/lít). Chất thải lỏng được trung hòa rồi chuyển sang các bồn chứa bằng thép ở khu vực tái chế.

Các chất thải phóng xạ dạng lỏng phát sinh ở rất nhiều nơi với hoạt độ < 0,1 GBq/m^3 được gọi là chất thải lỏng có hoạt độ thấp (Low Level Liquid Waste - LLLW). Chất thải loại này được xử lý bằng các phương pháp keo tụ, trao đổi ion, hấp phụ... Nguyên tắc xử lý chung là chuyển chúng sang dạng có độ phóng xạ cao hơn để làm giảm thể tích của chất thải (thể tích chất thải giảm theo trật tự LLLW > MLLW > HLLW. Chất thải LLLW thường được thải xuống biển của một số khu vực được phép. Những đồng vị được quan tâm chủ yếu là: ^3H, ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{106}Ru.

Bảng 5.12. Thành phần của chất thải lỏng
của quá trình xử lý 1 tấn nhiên liệu IHM LWR bằng phương pháp PUREX
(với thời gian để nguội 3 năm)

Thành phần		kg/5m^3 chất thải	mol/0,5m^3
H^+		1,4	~ 1,0
NO_3^-		900	~ 2,4
Sản phẩm phân hạch	Nhóm I (Rb, Cs)	2,94	0,046
	Nhóm II (Sr, Ba)	2,37	0,041
	Nhóm III (Y, Ln)	10,31	0,15
	Zr	3,54	0,076
	Mo	3,32	0,068
	Tc	0,77	0,016
	Nhóm VIII (Ru, Rh, Pd)	4,02	0,078
	Te	0,48	0,0075
	Nguyên tố khác	0,35	0,004
	Tổng các sản phẩm phân hạch	**28,10**	**0,487**
Sản phẩm ăn mòn	Fe	1,1	0,04
	Cr	0,2	0,008
	Ni	0,1	0,003
	Tổng các sản phẩm ăm mòn	**1,4**	**0,051**
Photphat (từ TBP)		0,9	0,02
Actinit	U (~ 0,5%)	4,8	0,040
	Np (~ 100%)	~ 0,44	0,0037
	Pu (~ 0,2%)	~ 0,018	0,00015
	Am (100%)	~ 0,28	0,0023
	Cm (100%)	~ 0,017	0,00014
	Tổng Actinit	**5,5**	**0,047**
Gd		12	0,15

Chất thải hữu cơ dạng lỏng bao gồm dung môi chiết (như TBP), chất pha loãng dung môi (dầu hỏa...), dung dịch rửa giải... Chất thải loại này thường có chứa một lượng nhỏ các actinit (chủ yếu là urani và plutoni) và các sản phẩm phân hạch (chủ yếu là Ru, Zr, Nb) được xử lý bằng thiêu đốt hoặc thủy phân, nhiệt phân... để hình thành hợp chất hiđrocacbon không hoạt động (các hợp chất này sau đó được chưng cất để thu hồi).

5.7.3. Xử lý chất thải phóng xạ dạng rắn

Chất thải phóng xạ dạng rắn có hoạt độ cao thường phát sinh ở thùng hòa tan. Nếu ở dạng huyền phù thì lọc hoặc ly tâm. Chất thải loại này thường được cho vào thùng bê tông để đem đi chôn lấp ở những khu vực được phép. Với chất thải rắn có hoạt độ trung bình hoặc thấp thì khi xử lý cần sử dụng các phương pháp khác nhau để làm giảm thể tích chất thải, sau đó mới đem đi chôn lấp.

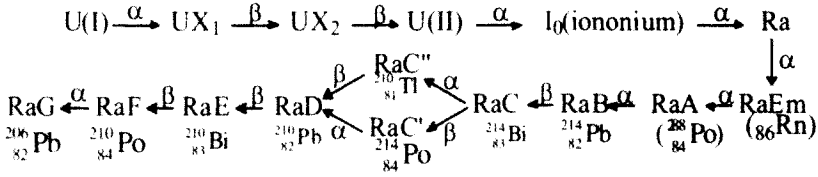
Chương 6

ỨNG DỤNG CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ

6.1. TỔNG HỢP CÁC HỢP CHẤT ĐÁNH DẤU BẰNG ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ

6.1.1. Lịch sử về phương pháp đánh dấu phóng xạ

Phương pháp đánh dấu phóng xạ được George Hevesy sử dụng đầu tiên vào năm 1911. Thời điểm đó, ông đang làm việc tại phòng thí nghiệm của Rutherford với nhiệm vụ chung của phòng là tách radi từ quặng urani bằng phương pháp kết tủa với $PbCl_2$. Nhiệm vụ của ông là tách RaD (^{210}Pb) khỏi $PbCl_2$. Lúc bấy giờ khái niệm về đồng vị còn chưa được định nghĩa rõ ràng. Dãy phóng xạ của ^{238}U được mô tả bằng sơ đồ sau:



Tất cả các đồng vị phóng xạ khi đó đều được coi là những nguyên tố phóng xạ mới và tên đều mang kí hiệu của nguyên tố đầu như U và Ra.

Greorge Hevesy đã sử dụng nhiều phương pháp hóa học để tách ^{210}Pb ra khỏi $PbCl_2$ nhưng không thành công. Hệ số tách đều bằng 1 với mọi phương pháp. Ông đã kết luận rằng RaD (^{210}Pb) có thể là phù hợp để đánh dấu chì. Ngày nay chúng ta đã biết RaD là ^{210}Pb, một đồng vị phóng xạ của chì. Điều này có nghĩa là RaD và Pb đều có cùng bản chất hóa học. Sử dụng RaD làm chất đánh dấu phóng xạ, Hevesy và F. Paneth đã xác định được độ tan của muối sunfua và cromat chì (mặc dù giá trị này là rất nhỏ) vào khoảng 10^{-33} g/L. Vào năm 1943, Hevesy được nhận giải thưởng Nobel về hóa học cho công trình sử dụng đồng vị phóng xạ làm chỉ thị trong nghiên cứu các quá trình hóa học.

Tương tự như các đồng vị phóng xạ, các đồng vị bền cũng có thể được dùng làm chỉ thị. Tuy nhiên, việc xác định các đồng vị bền thường yêu cầu các thiết bị phân tích đắt tiền (như máy cộng hưởng từ, máy khối phổ). Trong khi đó, đồng vị phóng xạ có lợi thế là chỉ cần sử dụng một lượng rất nhỏ và việc đo đạc lại dễ dàng, kinh tế. Tùy thuộc vào hằng số phân rã, nói chung có thể phát hiện và đo đạc được lượng đồng vị vào khoảng $10^{-16} \div 10^{-6}$gam. Việc sử dụng các chỉ thị phóng xạ không phụ thuộc vào tính chất vật lý và hóa học của nó vì năng lượng của bức xạ hạt nhân lớn gấp $10^6 \div 10^8$ lần năng lượng của hiệu ứng vật lý và hóa học. Đồng vị phóng xạ và đồng vị bền là cùng một nguyên tố nên có cùng bản chất hóa học. Như vậy, các đồng vị phóng xạ không làm thay đổi hệ nghiên cứu. Đồng vị phóng xạ cũng có thể được sử dụng trong phương pháp phân tích khô. Nếu chỉ thị phóng xạ sạch về mặt hóa học thì không gây ra sự nhiễm bẩn hệ nghiên cứu.

Ngày nay phương pháp chỉ thị phóng xạ được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực.

6.1.2. Chỉ thị phóng xạ và hợp chất đánh dấu

a) Chỉ thị phóng xạ

Các đồng vị được dùng làm chỉ thị hóa học nên chúng phải đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của một chất chỉ thị hóa học thông thường. Điều này có nghĩa là ở bất kỳ thời điểm hoặc vị trí xác định nào đó của hệ, các chất chỉ thị này đều có mặt với một hàm lượng nào đó và chúng không gây ra ảnh hưởng nào đến quá trình nghiên cứu. Các đồng vị phóng xạ thường thỏa mãn các điều kiện này vì có cùng bản chất hóa học với đồng vị không phóng xạ của cùng nguyên tố. Ví dụ, khi nguyên tử ^{12}C của một hợp chất hữu cơ được thay thế bằng nguyên tử ^{14}C thì loại và lực liên kết hóa học, đặc tính vật lý và hóa học của hợp chất này hầu như không thay đổi. Tuy nhiên, do sự khác nhau về số khối của các đồng vị mà có thể xuất hiện "hiệu ứng đồng vị" dẫn đến sự thay đổi nhỏ. Hiệu ứng đồng vị thường được phát hiện với các nguyên tố nhẹ. Đối với các nguyên tố nặng, hiệu ứng này có thể bỏ qua vì sai số thực nghiệm còn lớn hơn ảnh hưởng của hiệu ứng đồng vị. Do vậy, hiệu ứng đồng vị thường được bỏ qua trong phương pháp chỉ thị phóng xạ.

Các yêu cầu của phương pháp chỉ thị phóng xạ được chia làm hai loại:

– Yêu cầu thông thường đối với các chỉ thị hóa học.

– Yêu cầu đặc biệt đối với các chỉ thị phóng xạ.

Loại yêu cầu thứ nhất bao gồm: độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác, sự phân bố đồng nhất trong hệ.

Độ nhạy của chỉ thị phóng xạ phụ thuộc vào tốc độ phân rã và hoạt độ phóng xạ của đồng vị. Xét ví dụ sau: Một chỉ thị phóng xạ có cường độ là 1000 xung/phút. Độ lệch chuẩn của phép đo là ±3,3%. Khi hiệu suất đo là 10% thì độ nhạy này có thể đạt được nếu hoạt độ là 10.000 xung/phút. Giả sử đồng vị này có chu kì bán rã là 60 phút. Thay các số liệu vào phương trình:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.N, \text{ thì: } N = 9.10^5 \text{ hạt nhân.}$$

Đổi N ra mol, ta được: $N = \frac{9.10^5}{6.10^{23}} = 1{,}5.10^{-18}$mol.

Lượng này vô cùng nhỏ nhưng có thể đo được dễ dàng nếu dựa trên hoạt độ phóng xạ của nó. Khi hằng số phân rã lớn hơn, độ nhạy sẽ giảm đi.

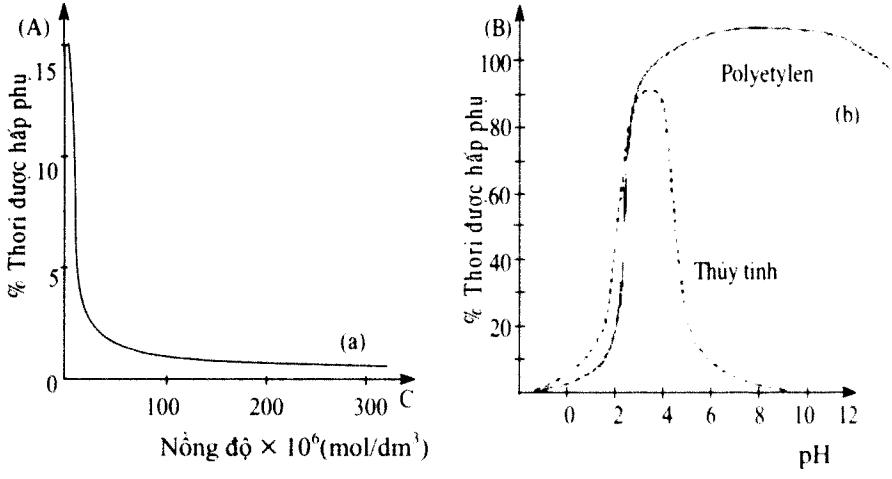
Sự phân bố đồng nhất trong hệ của đồng vị phóng xạ là một yêu cầu hết sức quan trọng. Entropi của quá trình phân bố này đạt giá trị cực đại khi dạng hợp chất chứa chỉ thị phóng xạ và dạng hợp chất của chất nghiên cứu là như nhau hoặc là có sự trao đổi đồng vị nhanh giữa chất chứa chỉ thị phóng xạ và chất nghiên cứu. Tốc độ trao đổi đồng vị phụ thuộc vào độ mạnh của liên kết hóa học. Nếu lực liên kết mạnh thì tốc độ trao đổi sẽ rất chậm. Chẳng hạn, liên kết của Fe^{2+} trong hemoglobin là rất mạnh nên tốc độ trao đổi đồng vị giữa Fe^{2+} trong hemoglobin với $^{55}Fe^{2+}$ trong dung dịch nước gần như bằng không. Trong trường hợp này, chỉ thị $^{55}Fe^{2+}$ sẽ không có giá trị.

Chỉ thị phóng xạ thường được dùng với lượng rất nhỏ nhưng vẫn có thể đo được mà không cần thêm chất mang vào hệ.

Trong một số trường hợp, các đồng vị không phóng xạ (chất mang) có thể được thêm vào hệ có chứa đồng vị với nồng độ thấp. Tuy nhiên,

đồng vị không phóng xạ thêm vào và đồng vị làm chỉ thị phóng xạ không nhất thiết phải giống nhau về mặt hóa học mà chỉ cần có tính chất hóa học tương tự. Ví dụ ion K^+ và Cu^{2+} có thể làm chất mang tương ứng cho ^{137}Cs và ^{90}Sr. Trường hợp đưa thêm chất mang vào hệ (thường có nồng độ lớn), có thể áp dụng các định luật hóa lý thông thường trong nghiên cứu. Khi không có chất mang, nồng độ của đồng vị phóng xạ thường rất thấp và tính chất của hệ sẽ khác với hệ vĩ lượng. Ở nồng độ siêu loãng thì không một hệ hóa học nào được coi là đồng nhất vì số phân tử ở trên bề mặt bình chứa, các tạp chất có trong dung dịch, hạt bụi không khí, các phân tử lớn... thường là nhiều hơn hoặc ít ra cũng tương tự với số nhân phóng xạ có trong dung dịch. Các đồng vị phóng xạ có thể được tích lũy trên thành bình hoặc trên bề mặt các hạt bụi, hạt tạp chất và sẽ tham gia vào quá trình tiếp theo để hình thành nên pha dị thể (hấp phụ, tạo keo, kết tủa...). Hiện tượng này cũng có thể xảy ra ở hệ có nồng độ lớn. Tuy nhiên, ảnh hưởng của nó (việc tích lũy chỉ vào khoảng $10^{-7} \div 10^{-8}$ mol) có thể bỏ qua. Với hệ không có chất mang, lượng đồng vị phóng xạ được tích lũy trên bề mặt sẽ làm giảm đáng kể nồng độ của nó trong dung dịch.

Dưới đây là hình minh họa về sự hấp phụ thori lên thành ống pipet và polyetylen.



Hình 6.1. (A) Sự hấp phụ thori từ dung dịch lên thành pipet phụ thuộc vào nồng độ của nó trong dung dịch; (B) Sự hấp phụ thori từ dung dịch lên thành bình thủy tinh và polyetylen phụ thuộc vào pH của dung dịch [5]

Khi nồng độ của đồng vị phóng xạ rất nhỏ, ngoài hiện tượng hấp phụ, cần phải quan tâm đến sự tạo keo phóng xạ, hiện tượng đồng kết tinh và đồng kết tủa.

b) Hợp chất đánh dấu phóng xạ

Hợp chất đánh dấu phóng xạ (thường gọi tắt là hợp chất đánh dấu) là hợp chất mà thành phần của nó có chứa một loại nguyên tử đồng vị phóng xạ của ít nhất một nguyên tố hóa học tạo nên hợp chất đó, ví dụ $^{14}CO_2$, $H_2{}^{35}SO_4$...

6.1.3. Phương pháp lựa chọn đồng vị làm chỉ thị phóng xạ

Khi lựa chọn các đồng vị làm chỉ thị phóng xạ cần lưu ý: chọn những đồng vị có thời gian sống trung bình, không quá ngắn hoặc quá dài.

Hầu hết các nguyên tố nhẹ không có đồng vị phóng xạ và nếu có thì thời gian sống lại rất ngắn, ví dụ đồng vị ^{6}He, ^{8}Li, ^{8}B có $T_{1/2}$ nhỏ hơn 1 giây. Việc nghiên cứu với các nguyên tố này có thể thực hiện bằng cách thay đổi tỷ số giữa đồng vị tự nhiên và đồng vị là sản phẩm của phân rã phóng xạ. Với trường hợp hiđro thì không thực hiện được vì triti ^{3}H có thời gian sống quá dài (12,28 năm) và ^{3}H phát ra bức xạ β yếu.

Khi số Z tăng, khả năng sử dụng chỉ thị phóng xạ cũng tăng lên. Nếu một nguyên tố có nhiều đồng vị phóng xạ thì cần chọn đồng vị phù hợp nhất với yêu cầu nghiên cứu. Ví dụ, ^{11}C có $T_{1/2}$ là 20,48 phút sẽ thích hợp trong ứng dụng y học, còn ^{14}C có $T_{1/2}$ bằng 5730 năm sẽ phù hợp trong nghiên cứu tổng hợp các hợp chất hữu cơ hoặc xác định tuổi của các mẫu thực vật.

Những đồng vị có thời gian sống ngắn nhất được ứng dụng trong nghiên cứu với chỉ thị phóng xạ có $T_{1/2}$ khoảng 2 ÷ 3 phút. Ví dụ, nghiên cứu quá trình hấp phụ có thể được thực hiện với đồng vị ^{208}Tl (có $T_{1/2}$ = 3,1 phút). Đồng vị ^{15}O (có $T_{1/2}$ = 122 giây) được ứng dụng trong nghiên cứu y học. Tuy nhiên, khi sử dụng các đồng vị sống ngắn như vậy thì kỹ thuật thao tác thí nghiệm phải ở trình độ tốt. Mặt khác, các đồng vị phóng xạ được điều chế ra thường có hoạt độ phóng xạ rất cao. Do vậy, cần phải hết sức chú ý đến an toàn phóng xạ và tốt nhất là phòng thí nghiệm nên đặt gần nơi sản xuất đồng vị phóng xạ.

Nếu đồng vị phóng xạ sống ngắn có đồng vị mẹ (sống dài) thì có thể tách chúng ra khỏi nhau. Những hệ như thế này được gọi là máy phát đồng vị. Hoạt động tách đồng vị được gọi là "hoạt động vắt sữa". Các đồng vị mẹ-con của dãy phóng xạ có thể là máy phát đồng vị.

$$^{238}U \xrightarrow{4,5.10^9 \text{ năm}} {}^{234}Th \xrightarrow{24,1 \text{ ngày}} {}^{234}Pa \xrightarrow{1,2 \text{ phút}} {}^{234}U \quad (6.1)$$

$$^{228}Ra \xrightarrow{5,7 \text{ năm}} {}^{228}Ac \xrightarrow{6,13 \text{ giờ}} {}^{228}Th \quad (6.2)$$

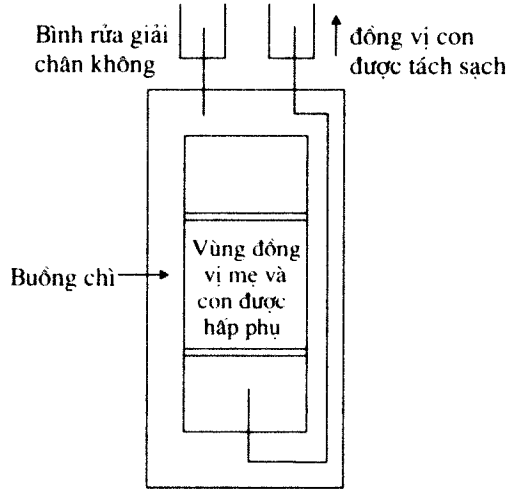
$$^{90}Sr \xrightarrow{28 \text{ năm}} {}^{90}Y \xrightarrow{64,2 \text{ giờ}} {}^{90}Zr \quad (6.3)$$

Khoảng 50 cặp mẹ-con có thể được ứng dụng trong máy phát đồng vị. Máy phát quan trọng nhất là $^{99}Mo - {}^{99m}Tc$. Máy phát này được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu y học.

$$^{99}Mo \xrightarrow{66 \text{ giờ}} {}^{99m}Tc \xrightarrow{6 \text{ giờ}} {}^{99}Tc$$

Hợp chất phù hợp chứa ^{99}Mo được hấp phụ lên cột sắc kí (chứa oxit nhôm). Vì $T_{1/2}$ của ^{99}Mo là 6,02 giờ nên máy phát có thể được vận chuyển và sử dụng trong vài tuần. ^{99}Tc có thời gian sống ngắn nên rất phù hợp để ứng dụng trong y học. Đồng vị này có thể được rửa giải khỏi cột sắc kí bằng dung dịch NaCl. Sau một vài quá trình tách hóa học tiếp theo sẽ thu được ^{99m}Tc.

Dưới đây là sơ đồ của máy phát đồng vị.



Hình 6.2. Sơ đồ máy phát đồng vị

Chất chỉ thị phóng xạ có giá trị khi hoạt độ phóng xạ riêng của nó cao (hoạt độ/khối lượng). Hoạt độ riêng của các đồng vị không chứa chất mang là lớn nhất vì nó không bị pha loãng bởi các đồng vị không phóng xạ của cùng nguyên tố hóa học với nó. Việc sản xuất ra đồng vị phóng xạ không chất mang thường phức tạp hơn và giá thành cũng cao hơn.

Giống như các chỉ thị hóa học, chỉ thị phóng xạ cũng phải có độ sạch phù hợp. Đối với chỉ thị phóng xạ cần phải ghi các thông số như: thời gian sản xuất, hoạt độ phóng xạ, độ sạch hóa học, độ sạch hóa phóng xạ.

Độ sạch hóa phóng xạ biểu thị phần đồng vị phóng xạ có trong một hợp chất hóa học nào đấy. Ví dụ, Na_2CO_3 được đánh dấu bằng đồng vị ^{24}Na có thể có lẫn $^{24}NaOH$. Độ sạch hóa phóng xạ được xác định bằng tỷ số về lượng của hai hợp chất này. Thời hạn đảm bảo độ sạch là vô cùng quan trọng trong hóa hữu cơ và trong dược học phóng xạ. Các tạp chất được hình thành trong quá trình tổng hợp có thể phân ly phóng xạ sản phẩm. Độ sạch hóa phóng xạ hầu hết được xác định bằng phương pháp sắc kí bản mỏng.

6.1.4. Phương pháp tổng hợp các hợp chất đánh dấu

Ngày nay có một số phương pháp chủ yếu sau đây để tổng hợp các hợp chất đánh dấu phóng xạ:

- Tổng hợp bằng phản ứng hóa học trực tiếp.
- Tổng hợp qua phản ứng trao đổi đồng vị.
- Tổng hợp bằng phương pháp nguyên tử giật lùi.
- Tổng hợp bằng quá trình sinh học.

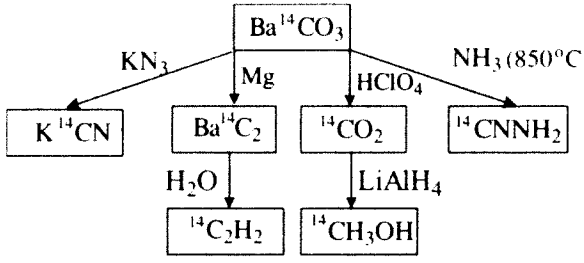
Tổng hợp các hợp chất đánh dấu phóng xạ có một vài đặc điểm sau:

- Số lượng chất đầu không nhiều.
- Hàm lượng chất (đồng vị phóng xạ) thấp.
- Thời gian tổng hợp ngắn.
- Không có phản ứng phụ làm mất đồng vị phóng xạ.
- Phải có thiết bị kỹ thuật đảm bảo an toàn về mặt hóa học và phóng xạ.

a) Tổng hợp trực tiếp bằng phản ứng hóa học

Dưới đây là ví dụ về điều chế một số hợp chất chứa đồng vị C-14 bằng phương pháp tổng hợp hóa học.

Để tổng hợp chất hữu cơ được đánh dấu bằng đồng vị C-14, người ta đi từ chất đầu là $Ba^{14}CO_3$. Từ $Ba^{14}CO_3$, tổng hợp ra các loại hợp chất cơ bản như: $^{14}CO_2$, $K^{14}CN$, $^{14}CNNH_2$, $^{14}C_2H_2$, $^{14}CH_3OH$.



Hình 6.3. Sơ đồ tổng hợp các hợp chất gốc được đánh dấu bằng ^{14}C

Điều chế $^{14}CO_2$: Thực hiện phản ứng phân hủy $Ba^{14}CO_3$ bằng axit $HClO_4$ hoặc H_2SO_4.

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{HClO_4} {}^{14}CO_2 \qquad (6.1)$$

Điều chế $K^{14}CN$: Thực hiện phản ứng khử $Ba^{14}CO_3$ bằng kẽm hoặc kali trong môi trường amoniac có bột sắt làm chất xúc tác.

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{NH_3, \text{xúc tác Fe, K, Zn}} K^{14}CN \qquad (6.2)$$

Hợp chất này cũng có thể được điều chế bằng phản ứng khử $^{14}CO_2$ bởi kali trong amoniac hoặc bằng phản ứng giữa KN_3 với $Ba^{14}CO_3$:

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{KN_3} K^{14}CN \qquad (6.3)$$

Điều chế $^{14}CNNH_2$: Thực hiện phản ứng của NH_3 với $Ba^{14}CO_3$ ở 850°C.

$$Ba^{14}CO_3 + NH_3 \xrightarrow{850^\circ C} {}^{14}CNNH_2 \qquad (6.4)$$

Điều chế $^{14}C_2H_2$: Thực hiện phản ứng khử $Ba^{14}CO_3$ bằng magie để tạo nên $Ba^{14}C_2$, sau đó phân hủy $Ba^{14}C_2$ bằng H_2O.

$$Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{Mg} Ba^{14}C_2 \xrightarrow{H_2O} {}^{14}C_2H_2 \qquad (6.5)$$

Điều chế $^{14}CH_3OH$: Thực hiện phản ứng giữa $^{14}CO_2$ với $LiAlH_4$:

$$^{14}CO_2 \xrightarrow{LiAlH_4} {}^{14}CH_3OH \quad (6.6)$$

Điều chế axit hữu cơ được đánh dấu C-14 ở nhóm cacboxyl:

$$^{14}CO_2 + RMgI \xrightarrow{H_2O} R^{14}COOH \quad (6.7)$$

$$^{14}CO_2 + RLi \longrightarrow R^{14}COOLi \longrightarrow R^{14}COOH \quad (6.8)$$

$$R^{14}CN \xrightarrow{NaOH} R^{14}COOH \quad (6.9)$$

Tùy thuộc vào cấu trúc của gốc mà có thể sử dụng các phản ứng này để điều chế các loại axit cacboxylic, oxiaxit, aminoaxit...

Điều chế axit formic $H^{14}COOH$:

$$K^{14}CN + H_2O \xrightarrow[\text{trong bom phản ứng}]{150^oC} H^{14}COOK \xrightarrow{H_3PO_4} H^{14}COOH \quad (6.10)$$

hoặc thực hiện phản ứng:

$$NaH^{14}CO_3 \xrightarrow[80^oC,\ 200\ atm]{+H_2,\ \text{xúc tác Pt}} H^{14}COONa \xrightarrow{H_3PO_4} H^{14}COOH \quad (6.11)$$

Điều chế aminoaxit ^{14}C: Thực hiện phản ứng theo sơ đồ sau với chất đầu là axit cacboxylic:

$$R^{14}COOH \xrightarrow[PCl_3]{Br_2} R'Br^{14}COOH \xrightarrow{NH_4OH} R'NH_2{}^{14}COOH \quad (6.12)$$

Điều chế axit hữu cơ được đánh dấu C-14 ở gốc:

Ví dụ :

$$^*RI \longrightarrow {}^*RMgI \xrightarrow[H_2O]{CO_2} R^*COOH \quad (6.13)$$

$$H_2{}^{14}C_2{=}{}^{14}CH_3{}^{14}C(=O)H \xrightarrow{K_2S_2O_8} {}^{14}CH_2{}^{14}COOH \quad \text{hoặc}$$

$$H_2{}^{14}C_2 \xrightarrow[t^o]{NaOH} {}^{14}CH_2{}^{14}COONa \xrightarrow{H_3PO_4} {}^{14}CH_2{}^{14}COOH \quad (6.14)$$

Điều chế hiđrocacbon chứa ^{14}C: Thường sử dụng chất đầu là $^{14}C_2H_2$ hoặc hiđro hóa ancol có chứa ^{14}C. Ví dụ điều chế $^{14}C_6H_6$.

$$3\,{}^{14}C_2H_2 \longrightarrow {}^{14}C_6H_6 \quad (6.15)$$

$$^{14}C_2H_2 \xrightarrow{H_2} {}^{14}C_2H_4 \longrightarrow {}^{14}C_2H_6 \qquad (6.16)$$

Có thể điều chế $^{14}C_2H_4$ bằng phản ứng:

$$CH_3{}^{14}CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3} CH_2 = {}^{14}CH_2 \qquad (6.17)$$

Một chất đầu quan trọng khác để tổng hợp các hợp chất hữu cơ có chứa C-14 là điazometan. Điazometan được điều chế bằng phản ứng phân hủy metylamin hiđroclorat:

$$^{14}CH_3NH_2.HCl \longrightarrow {}^{14}CH_3N_2 \qquad (6.18)$$

b) Tổng hợp chất đánh dấu bằng phản ứng trao đổi đồng vị

Hiện tượng trao đổi đồng vị được ứng dụng rộng rãi để kết hợp các đồng vị phóng xạ thành các phân tử khác nhau của hợp chất. Để thực hiện phản ứng trao đổi đồng vị, người ta phải cho hai chất trao đổi tiếp xúc với nhau và sau đó lại tách chúng ra. Phản ứng trao đổi đồng vị có ý nghĩa đặc biệt quan trọng khi điều chế các hợp chất đánh dấu có cấu trúc phức tạp mà không thể thực hiện được bằng phản ứng hóa học trực tiếp.

Phản ứng trao đổi đồng vị được ứng dụng rộng rãi để điều chế các hợp chất có chứa đồng vị phóng xạ của các halogen. Các phân tử halogen, axit của halogen và muối của nó dễ dàng tham gia phản ứng trao đổi với nguyên tử halogen trong dẫn xuất halogenua của các hiđrocacbon.

$$RHal + \overset{*}{H}al_2 \rightleftharpoons R\overset{*}{H}al + Hal\overset{*}{H}al \qquad (6.19)$$

$$RHal + Me\overset{*}{H}al_2 \rightleftharpoons R\overset{*}{H}al + MeHal \qquad (6.20)$$

Ví dụ, đun sôi $Ag^{82}Br$ với C_2H_5Br sẽ xảy ra phản ứng:

$$C_2H_5Br + Ag^{82}Br \rightleftharpoons C_2H_5{}^{82}Br + AgBr \qquad (6.21)$$

Có thể điều chế các alkyl clorua được đánh dấu bằng Cl-36 nhờ phản ứng trao đổi đồng vị giữa $Li^{36}Cl$ và alkyl clorua (dicloetan, alkyl clorua, butyl clorua, hexyl clorua, propyl clorua, amyl clorua, metylen clorua) trong dung dịch rượu. Phản ứng trao đổi đồng vị giữa các dẫn xuất halogen hữu cơ và $AlCl_3$ xảy ra tương đối mạnh.

Phản ứng trao đổi đồng vị giữa hai halogenua vô cơ có thể xảy ra ở trạng thái nóng chảy hoặc xảy ra giữa hai pha khác nhau. Ví dụ:

$$SbBr_3\ (hơi) + Na^{82}Br\ (r) \xrightarrow{t^o} Sb^{82}Br + NaBr \quad (6.22)$$

Để điều chế $K^{14}CN$, có thể thực hiện phản ứng sau:

$$^{14}CO_2 + KCN \xrightarrow{550-600^oC} CO_2 + K^{14}CN \quad (6.23)$$

$$Ba^{14}CO_3 + KCN \xrightarrow{550-600^oC} BaCO_3 + K^{14}CN \quad (6.24)$$

Để điều chế hợp chất đánh dấu có chứa ^{35}S, có thể thực hiện phản ứng:

$$Ba^{35}SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2{}^{35}SO_4 \quad (6.25)$$

$$(NH_4)_2CS + {}^{35}S \longrightarrow (NH_4)_2C\,{}^{35}S + S \quad (6.26)$$

$$CH_3COSH + {}^{35}S \longrightarrow CH_3CO\,{}^{35}SH + S \quad (6.27)$$

Trong một số trường hợp, phản ứng trao đổi đồng vị là một hoặc một số giai đoạn của phản ứng tổng hợp hóa học trực tiếp (để tạo nên sản phẩm trung gian).

c) Tổng hợp chất đánh dấu bằng quá trình sinh học

Các hợp chất hữu cơ thành phần phức tạp có chứa đồng vị phóng xạ có thể được tạo thành nhờ quá trình tổng hợp sinh học. Ví dụ, trong khí quyển có chứa $^{14}CO_2$ thì thực vật sẽ tổng hợp nên amino axit và cacbohiđrat có chứa C-14. Quá trình này đã được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất amino axit từ trong tảo đơn bào hoặc củ cải đường. Vitamin B_{12} có chứa Co-58 được tổng hợp nhờ vi khuẩn propionic axit phát triển trong môi trường dinh dưỡng có chứa Co-58. Tổng hợp sinh học cho sản phẩm được đánh dấu giống nhau với tất cả các nguyên tử của nguyên tố quan tâm. Đây là một nhược điểm nhưng ở cùng một thời điểm, nó cho phép điều chế được hợp chất chứa C-14 có hoạt độ riêng tương đối cao.

d) Tổng hợp bằng phương pháp nguyên tử giật lùi

Phương pháp này dựa trên phản ứng của nguyên tử giật lùi (nguyên tử nóng) được hình thành trong phản ứng hạt nhân với các phân tử ở xung quanh. Các nguyên tử giật lùi mang một năng lượng rất lớn. Khi

tương tác với các chất ở môi trường xung quanh sẽ làm xuất hiện các gốc tự do. Phản ứng của nguyên tử giật lùi xảy ra ở vùng năng lượng cao của chúng cũng như ở vùng năng lượng chúng đã được làm nguội. Kết quả phản ứng của nguyên tử giật lùi là sinh ra một hỗn hợp các chất phóng xạ.

Do đó, một chất phóng xạ tinh khiết chỉ có thể thu được sau quá trình tách và làm sạch bằng các phương pháp như: sắc ký khí-lỏng, sắc ký lỏng, sắc ký giấy, điện di, chưng cất, kết tủa, chiết... Sau đây chúng ta xem xét một ví dụ về điều chế hợp chất đánh dấu chứa ^{14}C bằng phương pháp này.

Nguyên tử giật lùi C-14 có thể được điều chế bằng phản ứng hạt nhân $^{14}N(n, p)^{14}C$. Khi chiếu xạ 1 gam nitơ bằng nơtron có dòng 10^{12} nơtron/cm^2.s trong một giờ chỉ tạo ra được 0,03 μCi ^{14}C. Vì các lý do các hợp chất hữu cơ không thể được chiếu xạ dài hơn 200 giờ, hợp chất được đánh dấu khác với hợp chất đem chiếu xạ, hoạt độ của hợp chất được tạo thành chỉ có thể tới vài chục μCi/gam nên người ta đã chiếu xạ các hợp chất hữu cơ có chứa nitơ hoặc hỗn hợp các hợp chất hữu cơ có chứa nitơ. Các hợp chất này là nguồn các nguyên tử giật lùi (anilin, pyridin, các amin).

6.1.5. Vị trí gắn các nguyên tử phóng xạ trong phân tử

Trong các phân tử phức tạp (như phân tử hữu cơ), điều quan trọng phải biết là vị trí của nguyên tử phóng xạ được gắn ở đâu trong phân tử. Trong một số trường hợp, yêu cầu phải gắn nguyên tử phóng xạ ở một vị trí xác định.

Khi năng lượng liên kết giữa nguyên tử phóng xạ với nguyên tử bên cạnh tương đối thấp thì có thể xảy ra phản ứng trao đổi đồng vị. Ví dụ, khi tổng hợp $CH_2{}^{131}I_2$ sẽ hình thành ba loại phân tử sau:

$$CH_2I_2 + CH_2{}^{131}I_2 \rightleftharpoons 2CH_2I^{131}I \qquad (6.28)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng là:

$$K = \frac{[CH_2I\,{}^{131}I]^2}{[CH_2I_2]\,[CH_2{}^{131}I_2]} = 4 \qquad (6.29)$$

Như vậy, khí cacbonic được sinh ra và metanol được tạo thành với 2 loại phân tử được đánh dấu ^{14}C và không được đánh dấu ^{14}C với tỷ lệ 1 : 1.

Tiếp theo, thực hiện cacboxyl hóa metanol với thuốc thử grinad khi có mặt CO_2 (không phóng xạ) để tạo thành axit axetic được đánh dấu ^{14}C chỉ ở nhóm metyl:

$$^{14}CH_3OH \longrightarrow {}^{14}CH_3COOH \qquad (6.33)$$

Tổng hợp $CH_3{}^{14}COOH$ bằng cách cacboxyl hóa CH_3OH với $^{14}CO_2$ như phản ứng ở trên. Điều chế axit axetic được đánh dấu ở tất cả các nguyên tử cacbon trong phân tử bằng thực hiện phản ứng với $^{14}C^{14}CH_2$.

Vị trí của một nguyên tử đánh dấu trong các phân tử hữu cơ được xác định bằng phản ứng phân hủy từng nấc. Ví dụ, phản ứng phân hủy Schmidt axit cacboxylic:

$$R{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{NaN_3,\ H_2SO_4} R{-}CH_2{-}NH_2 + CO_2$$

$$\xrightarrow{KMnO_4} R{-}COO \xrightarrow{NaN_3,\ H_2SO_4} St.b \qquad (6.34)$$

Hay thực hiện phản ứng oxi hóa amino axit với ninhydrin:

$$R{-}CHNH_2{-}COOH \xrightarrow{Ninhydrin} R{-}CHO + NH_3 + CO_2 \qquad (6.35)$$

Vị trí của nguyên tử đánh dấu còn được xác định bằng cách tách và đo hoạt độ phóng xạ của sản phẩm. Các phản ứng phụ và phản ứng trao đổi đồng vị giữa các sản phẩm cản trở kết quả xác định.

Ngoài ra, có thể xác định vị trí của nguyên tử đánh dấu nhờ sử dụng quá trình sinh học. Ví dụ, xác định vị trí nguyên tử đánh dấu trong cacbohyđrat bằng cách phân hủy chúng bởi vi khuẩn axetic. Sản phẩm phân hủy là CO_2, CH_3COOH và axit propionic. Tách riêng các sản phẩm này và đo hoạt độ của chúng sẽ xác định được vị trí của nguyên tử đánh dấu.

Một vài loại động thực vật cũng có khả năng tổng hợp được các hợp chất đánh dấu. Cây chuối hoa Ấn Độ có thể tổng hợp cacbohyđrat được đánh dấu ở vị trí phổ biến từ $^{14}CO_2$. Chim bồ câu có thể tổng hợp axit uric từ các chất dinh dưỡng được đánh dấu bằng ^{14}C.

Số và vị trí của các nguyên tử đánh dấu được gọi tên theo thuật ngữ của lĩnh vực hợp chất đánh dấu. Hiệp hội Quốc tế về Hóa học tinh khiết

và Ứng dụng (IUPAC) đã đưa ra công thức và tên gọi của các hợp chất đánh dấu. Công thức của các hợp chất đánh dấu được viết theo cách thông thường (trừ trường hợp dùng kí hiệu hạt nhân khác như ^{1}H, ^{2}D, ^{3}T). Khi các đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố được gắn ở cùng vị trí thì viết kí hiệu của nó theo số khối tăng dần. Tên của hợp chất đánh dấu được đặt trước phần trong ngoặc (có ghi kí hiệu đồng vị được đánh dấu).

Dưới đây là ví dụ về công thức và tên gọi của một số hợp chất đánh dấu.

Bảng 6.1. Công thức và tên gọi của một số hợp chất đánh dấu theo IUPAC [1]

Công thức	Tên gọi
$^{14}CH_4$	(^{14}C) metan
$CH_3{}^{2}H$	($^{2}H_1$) metan
$CH_2{}^{2}H - COOH$	(2– $^{2}H_1$) axit axetic
$^{14}CH_3 - COOH$	(2– ^{14}C) axit axetic
$CH_3 - {}^{14}COOH$	(1– ^{14}C) axit axetic
$CH_2{}^{2}H - CH\ {}^{3}H - OH$	(2– $^{2}H_1$, 1 – $^{3}H_1$) etanol
$[^{2}H]CH_3 - CH_2 - OH$	[^{2}H] etanol (được đánh dấu ở vị trí thông thường)

6.2. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ MỘT SỐ ĐỒNG VỊ ĐƯỢC DÙNG LÀM CHỈ THỊ PHÓNG XẠ

Hiện tượng phân rã phóng xạ được phát hiện như là một hiện tượng tự nhiên. Vì vậy, chỉ những đồng vị phóng xạ tự nhiên mới được sử dụng trong nghiên cứu ở thời kỳ đầu. Trong quá trình sử dụng đồng vị phóng xạ tự nhiên, các khái niệm cơ bản về hoạt độ phóng xạ và chỉ thị phóng xạ đã được phát triển. Chính các đồng vị phóng xạ này đã có tầm quan trọng về mặt lịch sử của hóa học phóng xạ. Từ sau những năm 1940, các đồng vị phóng xạ nhân tạo đã được sản xuất nhờ máy gia tốc xyclotron và lò phản ứng hạt nhân. Các đồng vị phóng xạ tự nhiên ngày nay được dùng chỉ trong nghiên cứu mô hình hóa sự dịch chuyển của các đồng vị trong môi trường.

Hằng số cân bằng xác định tỷ số giữa các phân tử có nguyên tử phóng xạ được gắn ở các vị trí khác nhau.

Khi năng lượng liên kết lớn thì vị trí của nguyên tử cần đánh dấu thường bị thay đổi. Ví dụ, trường hợp đánh dấu ^{14}C trong axit axetic, nguyên tử cacbon trong nhóm metyl và trong nhóm cacbonyl không thể thay đổi được vị trí của chúng. Vì vậy, một vài loại phân tử đánh dấu có thể được hình thành. Cũng có thể tổng hợp được hợp chất có vị trí đánh dấu xác định. Với axit axetic có thể đánh dấu ^{14}C ở nhóm metyl hoặc ở nhóm cacboxyl. Khi tất cả các nguyên tử cacbon trong phân tử axit axetic đều được đánh dấu bằng ^{14}C thì ta nói phân tử được đánh dấu toàn bộ. Các nguyên tử phóng xạ được gắn ở những vị trí khác nhau trong phân tử đều có hoạt độ riêng giống nhau và hoạt độ này không phụ thuộc vào vị trí của nó trong phân tử. Với trường hợp axit axetic, một nửa các nguyên tử ^{14}C nằm ở nhóm metyl và một nửa nguyên tử ^{14}C còn lại sẽ nằm ở nhóm cacboxyl. Như vậy, axit axetic là hỗn hợp các chất $^{14}CH_3COOH$ và $CH_3{}^{14}COOH$ với tỷ lệ 1 : 1. Chỉ có thể điều chế được hợp chất đánh dấu ở vị trí xác định khi các liên kết hóa học đủ mạnh. Nếu không, sẽ xảy ra sự trao đổi giữa các phân tử được đánh dấu ở những vị trí khác nhau và kết quả là sẽ tạo ra hợp chất được đánh dấu ở tất cả các vị trí trong phân tử.

Việc tổng hợp các loại hợp chất được đánh dấu ở những vị trí khác nhau cần phải lựa chọn thuốc thử cũng như phương pháp tổng hợp thích hợp. Các hợp chất hữu cơ được đánh dấu bằng ^{14}C ở tất cả các vị trí có thể được tổng hợp từ chất đầu là $^{14}CO_2$ hoặc $^{14}C_2H_2$. Khi axetylen chỉ chứa một nguyên tử ^{14}C ($^{14}CCH_2$), thì có thể tổng hợp axetanđehyt được đánh dấu bằng ^{14}C ở tất cả các vị trí theo phản ứng sau:

$$^{14}CCH_2 + H_2O \longrightarrow {}^{14}CH_3CHO + CH_3{}^{14}CHO \qquad (6.30)$$

Từ hợp chất axetanđehyt được đánh dấu bằng ^{14}C ở tất cả các vị trí, ta có thể tổng hợp được axit axetic được đánh dấu bằng ^{14}C ở một vị trí xác định theo phản ứng:

$$^{14}CH_3CHO \longrightarrow {}^{14}CH_3OH + CO_2 \qquad (6.31)$$

$$CH_3{}^{14}CHO \longrightarrow CH_3OH + {}^{14}CO_2 \qquad (6.32)$$

6.2.1. Tách các đồng vị phóng xạ từ các dãy phóng xạ

Trong dãy phóng xạ ^{238}U, những đồng vị được ứng dụng làm chỉ thị phóng xạ chủ yếu là: ^{234}Th, ^{226}Ra, ^{222}Rn, ^{210}Pb, ^{210}Bi, ^{210}Po, ^{228}Ra, ^{228}Th, ^{220}Rn, ^{212}Pb. Sau đây là phương pháp tách một số đồng vị này.

Đồng vị ^{234}Th: Như đã đề cập ở chương trước, Th-232 là đồng vị đầu của một dãy phóng xạ tự nhiên. Thời gian sống của đồng vị này là 14 triệu năm. Đồng vị Th-234 có thời gian sống 24,1 ngày. Như vậy, nếu cùng số hạt nhân thì đồng vị Th-234 có hoạt độ gấp 10^{11} lần so với Th-232. Do đó, đồng vị Th-234 đã được dùng để đánh dấu khi nghiên cứu Th-232.

Trạng thái oxi hóa đặc trưng của thori là +4. Vì vậy, đồng vị này còn được dùng làm chỉ thị phóng xạ đối với các nguyên tố khác có mức oxi hóa là +4 như là Ce(IV). Những nghiên cứu với các nguyên tố này đặc biệt có ý nghĩa trong hóa học chất keo vì ảnh hưởng của các ion hóa trị 3 lên quá trình tạo keo (hấp phụ, đông tụ) có thể được phát hiện.

Đồng vị ^{234}Th được tách khỏi ^{238}U bằng phương pháp chiết với ete.

Đồng vị ^{226}Ra: Đồng vị này được dùng để nghiên cứu đặc trưng chung nhất về hoạt độ phóng xạ và sự bức xạ. ^{226}Ra được tách ra bằng đồng kết tủa với muối khó tan của chì hoặc bari. Làm sạch kết tủa bằng kết tinh phân đoạn. Radi kim loại được điều chế bằng điện phân muối radi nóng chảy.

Đồng vị ^{226}Ra được dùng để điều trị ung thư. Radi được gắn vào đầu lá kim loại và sau đó lá kim loại này được đặt gần khối u. Một nhược điểm khi ứng dụng radi là tính rất độc của nó. Liều radi gây chết người là 1 μg.

Đồng vị ^{210}Pb: Đồng vị này có $T_{1/2}$ = 21,6 năm và có thể được tích lũy dẫn đến ô nhiễm phóng xạ môi trường.

Lượng các đồng vị phóng xạ tự nhiên có trong dãy phóng xạ có thể được xác định từ công thức tính trong cân bằng thế kỉ.

Theo tỷ số đồng vị tự nhiên của urani, một tấn urani có chứa 992 kg ^{238}U và 7 kg ^{235}U. Hàm lượng urani và thori ở trong đất đá vô cùng nhỏ (< 0,1%). Như vậy, có thể thấy việc tách để thu hồi các đồng vị phóng xạ tự nhiên là vô cùng khó khăn.

6.2.2. Điều chế các đồng vị phóng xạ nhân tạo

a) Nguyên tắc chung

Có thể điều chế các đồng vị phóng xạ trong lò phản ứng hạt nhân bằng phản ứng hạt nhân với nơtron hoặc tách các sản phẩm phân hạch từ thanh nhiên liệu đã qua sử dụng. Các sản phẩm phân hạch cũng có thể thu được bằng chiếu xạ notron vào urani. Trong các máy gia tốc (xyclotron, gia tốc thẳng) bia được chiếu xạ bằng các hạt tích điện dương.

Việc điều chế các đồng vị phóng xạ nhân tạo bao gồm 2 bước: điều chế đồng vị bằng phản ứng hạt nhân và điều chế hợp chất mong muốn bằng phản ứng hóa học. Hầu hết trong phương pháp chiếu xạ bia thì bia và sản phẩm của chiếu xạ là khác nhau về bản chất hóa học. Hai quá trình chính xảy ra khi chiếu xạ bia gồm: Thứ nhất là quá trình phân ly phóng xạ bia trong thời gian được chiếu xạ; Thứ hai là quá trình những thành phần khác của bia được chuyển sang chất khác bởi các phản ứng hạt nhân. Như vậy, sản phẩm cũng có thể chứa các đồng vị phóng xạ khác nhau. Cần lưu ý rằng một số phản ứng có thể tạo thành những sản phẩm không mong muốn (do phản ứng của các đồng vị khác hoặc phản ứng của các tạp chất tạo thành bia gây ra).

Bia cần được lựa chọn sao cho lượng tạp chất nhiễm bẩn là thấp nhất. Muốn vậy, bia thường được chọn ở dạng nguyên tố có độ tinh khiết cao. Hợp chất oxit và cacbonat cũng thường được lựa chọn làm bia vì phản ứng hạt nhân của oxi và cabon xảy ra không đáng kể và sản phẩm phản ứng lại là các đồng vị bền.

Khi các thành phần khác của bia tham gia vào phản ứng hạt nhân để tạo nên các đồng vị phóng xạ không mong muốn thì bia phải được làm giàu sau khi chiếu xạ. Ví dụ, Ag tự nhiên có chứa 2 đồng vị ^{107}Ag và ^{109}Ag. Khi chiếu xạ Ag bằng nơtron sẽ sinh ra ^{108}Ag và ^{110}Ag do phản ứng (n, γ). Nếu chỉ cần một trong hai đồng vị này thì phải tách chúng ra khỏi nhau (có thể bằng máy khối phổ).

Khi hàm lượng nhân bia rất nhỏ thì phải làm giàu nhân bia. Ví dụ, đồng vị ^{18}F được điều chế bằng chiếu xạ proton vào bia ^{18}O. Trong

trường hợp này, nếu bia được làm giàu thì hoạt độ riêng của nhân sản phẩm sẽ tăng lên.

Trong phản ứng hạt nhân có thể xảy ra phản ứng hạt nhân thứ cấp. Ví dụ, trong sản xuất ^{125}I có thể xảy ra phản ứng $^{125}I(n, \gamma)^{126}I$. Phản ứng hạt nhân thứ cấp có thể bị hạn chế bằng điều chỉnh thời gian chiếu xạ hoặc làm nguội đồng vị không mong muốn nếu thời gian sống của nó ngắn hơn thời gian sống của đồng vị cần điều chế.

Đồng vị phóng xạ được tách ra khỏi nhau bằng các phương pháp hóa học (sắc kí, trao đổi ion, chưng cất, kết tủa, thăng hoa). Phương pháp càng đơn giản thì càng tốt.

Các đồng vị phóng xạ cần được chuyển vào dạng hợp chất phù hợp với yêu cầu ứng dụng. Trong quá trình này phải quan tâm đến các điều kiện tổng hợp như: thế oxi hóa - khử, pH, loại phản ứng và phương pháp làm sạch.

Điều đặc biệt lưu ý là trong quá trình điều chế các đồng vị, một đồng vị không chất mang (hoặc đồng vị chỉ chứa một lượng rất nhỏ chất mang) sẽ có hoạt độ phóng xạ riêng ở mức cao. Những đồng vị không chất mang có thể được điều chế ở trong lò phản ứng hạt nhân mà trong đó có sự thay đổi nguyên tử khối hoặc là hạt nhân con của sản phẩm cũng có tính phóng xạ và chúng có thể được tách ra khỏi hạt nhân mẹ bằng phản ứng hạt nhân. Ví dụ, có thể ứng dụng phản ứng Szilard-Chalmer để điều chế một đồng vị không chất mang nào đó. Phương pháp này dựa vào sự giật lùi của hạt nhân sản phẩm (hạt nhân giật lùi) sẽ bẻ gãy liên kết hóa học. Bằng cách này, một hợp chất mới sẽ được hình thành. Bia và sản phẩm sẽ chứa các đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố và chúng có thể được tách ra khỏi nhau bằng các phương pháp hóa học vì đồng vị phóng xạ và không phóng xạ ở trong các hợp chất hóa học khác nhau. Ví dụ, trong phản ứng hạt nhân $^{127}I(n, \gamma)^{128}I$. Iot trên bia có thể ở dạng hợp chất hữu cơ hay dạng iođat. Iot phóng xạ thì ở dạng ion iodua. Các đồng vị của brom, clo cũng có phản ứng hạt nhân và phản ứng Szilard-Chalmer tương tự như iot. Các phản ứng tương tự có thể sử dụng được đối với các đồng vị không phóng xạ của Cr, Mn, P, As trong ion cromat,

manganat và arsenat. Các đồng vị phóng xạ không có chất mang với hoạt độ riêng cao còn được điều chế bằng phản ứng hạt nhân có tiết diện phản ứng lớn, nhất là khi sản phẩm sống quá ngắn, không phù hợp với đòi hỏi thời gian chiếu lâu.

Như đã đề cập trong các chương trước, bước đầu tiên của quá trình tái chế thanh nhiên liệu là tách các nguyên tố siêu urani (phổ biến là chiết với TBP). Số lượng các sản phẩm phân hạch của urani khoảng 300 loại có thời gian sống dài. Các sản phẩm này là đồng vị của nhiều nguyên tố hóa học. Do vậy, việc tách hóa học là vô cùng phức tạp. Trước hết, các sản phẩm phân hạch tương tự nhau về mặt hóa học cần được tách ra bằng phương pháp chiết, trao đổi ion, kết tủa... Sau đó, các đồng vị này được tách ra khỏi nhóm nguyên tố có tính chất tương tự. Ta xem ví dụ về tách sản phẩm phân hạch ^{140}Ba. Ở đây, người ta thực hiện phản ứng:

$$^{140}Ba^{2+} + Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (^{140}BaPb)SO_4 + H_2O \qquad (6.36)$$

Kết tủa có chứa ^{90}Sr được đun trong $KNaCO_3$ và sau đó được hòa tan trong HNO_3. Cacbonat Pb-Ba được kết tủa với $(NH_4)_2CO_3$. Kết tủa này được hòa tan trong HNO_3. Việc kết tủa với cacbonat và hòa tan bằng HNO_3 được lặp lại nhiều lần cho đến khi kết tủa thu được có độ sạch phóng xạ cao. Axit HCl đặc được thêm vào dung dịch khi độ sạch phóng xạ đã đạt yêu cầu ở 0^oC. Các ion Pb^{2+} được kết tủa dưới dạng $PbCl_2$, ion Ba^{2+} nằm lại trong dung dịch. Các ion chì còn lại được loại bỏ bằng phương pháp điện phân. Với phương pháp này sẽ thu được ^{140}Ba không chất mang.

b) Điều chế một số đồng vị được dùng làm chỉ thị phóng xạ

Đồng vị triti: Đồng vị ^3H phát β^- có năng lượng cực đại là 18,6 KeV, chu kì bán rã là 12,3 năm. Nó được điều chế bằng phản ứng:

$$^6Li(n, \alpha)^3H$$

Người ta dùng lá hợp kim MgLi làm bia. Đồng vị ^3H được tách ra bằng cách đốt nóng bia. ^3H được sử dụng dưới dạng $^3H_2$ hoặc ^3H_2O để tổng hợp các hợp chất hữu cơ khác nhau. Ví dụ:

Tổng hợp ankan bằng phản ứng trao đổi đồng vị giữa hiđro trong các hợp chất hữu cơ:

$$R - H + T_2O \xrightarrow{Pd,\ t^o} R - T + THO \quad (6.37)$$

Metan được điều chế bằng phản ứng:

$$R - CHOH - COOH \xrightarrow{NaOI} CHI_3 + R_1(COOH)_2 \quad (6.38)$$

Tổng hợp ankan bằng phản ứng Grignard:

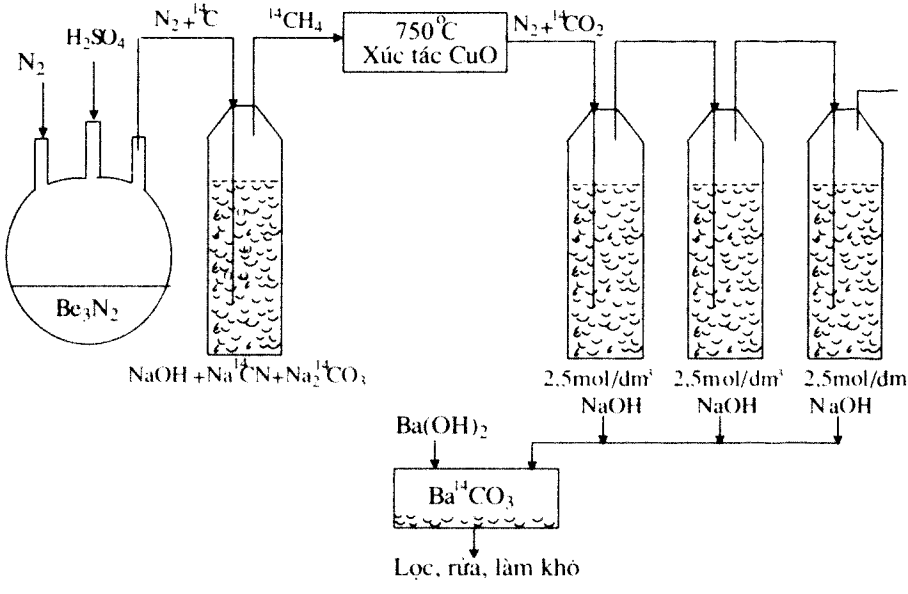
$$RMgX + T_2O \longrightarrow RT + MgOTX \quad (6.39)$$

Thực hiện phản ứng cộng T_2 với hợp chất có liên kết đôi.

Rượu có thể được tổng hợp bằng phản ứng:

$$4R_2CO + NaBT_4(\text{hoặc } LiBT_4) + 2H_2O \longrightarrow 4R2CTOH + NaBO_2 \quad (6.40)$$

Đồng vị cacbon-14: Cacbon-14 phát β^- có năng lượng cực đại là 165 KeV, chu kỳ bán rã là 5730 năm. Nó được điều chế bằng phản ứng: $^{14}N(n, p)^{14}C$. Bia được dùng trong phản ứng là nitrua B, Be hoặc Al. Sau khi chiếu xạ, bia được oxi hóa bằng H_2O_2.Với phương pháp này sẽ thu được $^{14}CO_2$. $^{14}CO_2$ được hòa tan trong NaOH và kết tủa với $Ba(OH)_2$ tạo thành $Ba^{14}CO_3$. Đây là hợp chất đầu quan trọng để tổng hợp các hợp chất hữu cơ. Dưới đây là sơ đồ điều chế $Ba^{14}CO_3$.



Hình 6.4. Sơ đồ tách ^{14}C từ Be_3N_2 và điều chế $Ba^{14}CO_3$ [5]

Từ $Ba^{14}CO_3$ có thể điều chế các hợp chất hữu cơ chứa C-14 bằng một số cách như sau:

- Hòa tan $Ba^{14}CO_3$ trong HCl. Thu $^{14}CO_2$ thoát ra. Từ $^{14}CO_2$ có thể điều chế một số các hợp chất như:

$$^{14}CO_2 + CH_3MgBr + 2H_2O \longrightarrow CH_3{}^{14}COOH + Mg(OH)_2 + HBr \quad (6.41)$$

Cũng có thể khử $^{14}CO_2$ thành CH_3OH bằng $LiAlH_4$. Từ CH_3OH có thể điều chế CH_3I, CH_3CN, CH_3CHO.

- Nung $Ba^{14}CO_3$ với kim loại K trong NH_4Cl nóng chảy sẽ thu được $K^{14}CN$. Nếu nung chảy với bari sẽ thu được $^{14}C_2H_2$:

$$Ba^{14}CO_3 + Ba \longrightarrow Ba^{14}C_2 + H_2O \longrightarrow {}^{14}C_2H_2 \quad (6.42)$$

Từ $^{14}C_2H_2$ có thể tổng hợp được nhiều chất như C_6H_6 được đánh dấu bằng C-14.

- Khử $NaH^{14}CO_3$, $KH^{14}CO_3$ bằng H_2 có xúc tác Pd sẽ thu được HCOOH.

Đồng vị photpho-32:

Đồng vị ^{32}P được điều chế bằng phản ứng: $^{31}P(n, \gamma)^{32}P$. Photpho-32 còn được sản xuất bằng phản ứng $^{32}S(n, p)\ ^{32}P$. Đồng vị P-32 từ phản ứng này có thể thu được ở dạng dung dịch $H_3{}^{32}PO_4$ còn ^{32}S sẽ ở trạng thái rắn. Cũng có thể thu P-32 bằng hòa tan ^{32}S với dung môi hữu cơ như CS_2.

Đồng vị iôt- 131:

Iôt-131 được tạo thành nhờ thực hiện phản ứng:

$$^{130}Te(n, \gamma)^{131}Te \longrightarrow {}^{131}I.$$

Đồng vị này phân rã β và γ có chu kì bán rã là 8 ngày. Đồng vị I-131 cũng có thể thu được từ việc xử lý thanh nhiên liệu hạt nhân đã qua sử dụng. I-131 thu được bằng phương pháp này có hoạt độ riêng lớn hơn so với phương pháp chiếu xạ Te. Đồng vị I-131 có ứng dụng quan trọng trong y học.

6.3. ỨNG DỤNG ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ TRONG NGHIÊN CỨU HÓA HỌC

6.3.1. Quan niệm nhiệt động học về phân loại các phương pháp chỉ thị phóng xạ

Đối với chỉ thị phóng xạ, điều quan trọng nhất phải quan tâm là sự phân bố của đồng vị phóng xạ và chất mang không phóng xạ. Như đã biết, để làm chỉ thị thì đồng vị phóng xạ phải được phân bố đồng nhất trong toàn bộ hệ nghiên cứu. Ở phần này, chúng ta sẽ xem xét điều kiện để trộn lẫn đồng nhất đồng vị phóng xạ và chất mang không phóng xạ thông qua sự thay đổi entropi của hỗn hợp.

Giả sử có 2 dung dịch cùng nồng độ C, một dung dịch chứa đồng vị phóng xạ (cấu tử vi lượng) và dung dịch còn lại chứa đồng vị không phóng xạ (cấu tử vĩ lượng) của cùng một nguyên tố hóa học. Xét ở cùng điều kiện nhiệt độ. Khi cùng nồng độ C thì năng lượng tự do của quá trình pha loãng không cần thiết phải đưa vào biểu thức tính toán. Do vậy, entropi của hai dung dịch được mô tả bằng biểu thức:

$$S_n = n(R.\ln T - R.\ln C + S_n^o) \tag{6.43}$$

$$S_N = N(R.\ln T - R.\ln C + S_N^o) \tag{6.44}$$

ở đây: N, n là số nguyên tử của cấu tử vĩ lượng và vi lượng; T: nhiệt độ; R là hằng số khí; S^o là entropi sẽ thay đổi như sau:

$$S_n' = n(R.\ln T - R.\ln \frac{n}{n+N}.C + S_n^o) \tag{6.45}$$

$$S_N' = N(R.\ln T - R.\ln \frac{N}{n+N}.C + S_N^o) \tag{6.46}$$

Khi trộn dung dịch, cả hai cấu tử đều được pha loãng. Sự pha loãng này được mô tả định lượng bằng phần mol của cấu tử tương ứng:

$$\frac{n}{n+N} = X_n \tag{6.47}$$

$$\frac{N}{n+N} = X_N \tag{6.48}$$

Nồng độ mol riêng phần của các cấu tử là:

$$C_n = C.\frac{n}{n+N} \tag{6.49}$$

$$C_N = C.\frac{N}{n+N} \tag{6.50}$$

Sự thay đổi entropi do trộn lẫn hai dung dịch được tính bằng biểu thức:

$$\Delta S = (S_n' + S_N') - (S_n + S_N) = -nR.\ln X_n - NR.\ln X_N \tag{6.51}$$

Chia cả 2 vế của phương trình cho (n + N) ta được sự biến thiên entropi theo mol của quá trình trộn dung dịch là:

$$\Delta S^M = -\frac{n}{n+N} R.\ln X_n - \frac{N}{n+N}.R.\ln X_N \tag{6.52}$$

Khi hệ gồm các cấu tử i khác (ngoài hai cấu tử trên) thì biến thiên entropi theo mol của cấu tử i là:

$$\Delta S^M = -R \Sigma Xi.\ln Xi \tag{6.53}$$

Thời điểm kết thúc quá trình trộn sẽ đạt được về mặt toán học khi:

$$\delta(\Delta S^M) = 0 \tag{6.54}$$

Giá trị cực đại của entropi trộn lẫn dung dịch được tính như sau: Chia toàn bộ hỗn hợp thành các phần thể tích nhỏ có chứa ($\Delta n + \Delta N$) nguyên tử. Chọn phần tử thứ k bất kỳ, trong đó phần mol của cấu tử i là:

$$(Xi)_k = \frac{(\Delta ni)k}{\Delta n + \Delta N} \tag{6.55}$$

Từ phương trình (6.53) ÷ (6.55) ta có:

$$\delta\left[R \sum_k \sum_i \frac{(\Delta ni)k}{(\Delta n + \Delta N)} \frac{(\Delta ni)k}{(\Delta n + \Delta N)}\right] = 0 \tag{6.56}$$

Bằng các biến đổi tiếp tục ta nhận được kết quả:

$$\frac{(\Delta ni)k}{(\Delta n + \Delta N)} = e^{-(1+\alpha)} = \text{Hằng số} \tag{6.57}$$

với α là hằng số.

Phương trình (6.57) cho thấy, khi cân bằng pha trộn đạt được thì đồng vị phóng xạ sẽ phân bố đồng nhất trong toàn bộ hệ.

Trước đây, hệ được chia làm 2 phần thể tích cơ bản có chứa ($\Delta n + \Delta N$) nguyên tử. Khi tổng số thể tích cơ bản là r thì số mol của cấu tử thứ i (cấu tử bất kì trong các cấu tử là đồng vị phóng xạ) trong toàn bộ hệ là:

$$r\,(\Delta ni)k = ni \tag{6.58}$$

Tổng số nguyên tử của tất cả các cấu tử có trong hệ là:

$$r\,(\Delta n + \Delta N) = n + N \tag{6.59}$$

Do vậy, phần mol sẽ là:

$$\frac{(\Delta ni)k}{(\Delta n + \Delta N)} = \frac{ni}{n + N} = Xi \tag{6.60}$$

Biểu thức này chứng tỏ rằng tỷ số giữa cấu tử vi lượng và vĩ lượng là như nhau ở trong một phần thể tích cơ bản bất kỳ nào cũng như trong toàn bộ hệ. Điều này có nghĩa là entropi pha trộn dung dịch đạt giá trị cực đại.

Phương trình (6.54) và (6.60) được ứng dụng thậm chí cả trong trường hợp đồng vị phóng xạ được phân bố ở trong các dạng hóa học khác nhau của cấu tử vĩ lượng. Tuy nhiên, giá trị của α không bị giới hạn nên các dạng hóa học khác nhau có thể được đặc trưng bằng các hằng số α khác nhau. Như vậy, giá trị Xi có thể khác nhau đối với các dạng hóa học khác nhau. Ví dụ các ion sắt và hemoglobin. Do không có sự trao đổi giữa các ion sắt được hòa tan ở trong nước và ion sắt (II) trong hemoglobin nên khi đồng vị sắt phóng xạ được thêm vào, nó sẽ trộn lẫn với các ion sắt hòa tan ở trong nước, nhưng nó không trao đổi với các ion sắt trong hemoglobin. Do vậy, hoạt độ phóng xạ riêng của hai dạng ion sắt sẽ khác nhau. Tùy thuộc vào liên kết hóa học mà sự phân bố đồng vị phóng xạ có thể khác nhau trong cùng loại phân tử. Ví dụ, một chuỗi nhánh được đánh dấu bằng ^{14}C có thể liên kết với benzen được đánh dấu bằng ^{14}C; hoạt độ riêng của hai nguyên tử cacbon có thể khác nhau tùy thuộc vào hoạt độ riêng của các chất phản ứng. Trong những trường hợp này, entropi của quá trình trộn lẫn có giá trị cực đại cục bộ đối với loại liên kết khác nhau. Khi đồng vị phóng xạ được phân bố đồng nhất trong

các loại hóa học cũng như trong các liên kết khác nhau (tức là có thể xảy ra sự trao đổi đồng vị) thì entropi trộn lẫn sẽ đạt giá trị cực đại tuyệt đối. Trong trường hợp này, các hiệu ứng tiếp theo không làm thay đổi sự phân bố đồng nhất.

Phần mol Xi có thể giảm do sự phân rã của đồng vị phóng xạ.

6.3.2. Phân loại các phương pháp chỉ thị phóng xạ

Biểu thức (6.60) ngoài việc biểu diễn tỷ số giữa số nguyên tử phóng xạ và số nguyên tử không phóng xạ còn có một ý nghĩa khác.

Ta có thể biến đổi (6.60) thành:

$$\frac{ni}{n+N}\left(\frac{\lambda}{M/N_A}\right)=\frac{A}{m}=a \qquad (6.61)$$

λ: hằng số phân rã của đồng vị phóng xạ; M: khối lượng mol;

N_A: số Avogadro; A: hoạt độ phóng xạ của chỉ thị;

m: khối lượng của cấu tử i (gồm cả đồng vị phóng xạ và không phóng xạ); A/m: hoạt độ riêng a.

Căn cứ vào hoạt độ riêng, người ta chia phương pháp chỉ thị phóng xạ thành 2 nhóm:

– *Nhóm thứ nhất*: Hoạt độ riêng là hằng số. Điều này có nghĩa là entropi pha trộn của hệ có giá trị cực đại trong toàn bộ thời gian nghiên cứu. Trong trường hợp này, hoạt độ được đo ở các vị trí khác nhau của hệ và ở những thời điểm khác nhau. Tỷ số hoạt độ phản ánh định lượng sự phân bố của các chất. Phương pháp này được ứng dụng để xác định độ tan của các muối khó tan hay nghiên cứu hiệu quả của sự điện phân.

– *Nhóm thứ hai*: Hoạt độ riêng thay đổi vì đồng vị phóng xạ được pha loãng với đồng vị bền của cùng một nguyên tố. Trong phương pháp này, hoạt độ riêng được xác định ở thời điểm trước và sau khi pha loãng. Sự thay đổi hoạt độ riêng cho thông tin về lượng của chất pha loãng. Nguyên lý này được ứng dụng trong phương pháp pha loãng đồng vị và một số ứng dụng y học quan trọng như RIA.

Theo phân loại qua hoạt độ riêng thì nhóm 1 (hoạt độ riêng không thay đổi còn entropi pha trộn thì cực đại) bao gồm các ứng dụng: Xác định độ tan, nghiên cứu sự khuếch tán (không bao gồm tự khuếch tán), phân tích phóng xạ, chụp phóng xạ tự động. Với nhóm 2 (hoạt độ riêng thay đổi còn entropi pha trộn tăng) gồm các ứng dụng: Xác định diện tích bề mặt, phân tích pha loãng đồng vị, phân tích hóa lập thể, RIA, nghiên cứu phản ứng trao đổi đồng vị, nghiên cứu sự tự khuếch tán...

Ngoài ra, có thể phân loại phương pháp chỉ thị phóng xạ dựa trên ứng dụng của nó ví dụ như: Phương pháp hóa lý, phương pháp phân tích, phương pháp sinh học, phương pháp y học và ứng dụng trong công nghiệp. Ứng dụng trong hóa lý bao gồm xác định độ tan, nghiên cứu sự khuếch tán, nghiên cứu sự phân bố của một chất giữa các pha, nghiên cứu cơ chế phản ứng. Phương pháp chỉ thị phóng xạ được ứng dụng rộng rãi trong những phản ứng bề mặt vì độ nhạy cao của chỉ thị phóng xạ. Các ứng dụng trong phân tích bao gồm chuẩn độ phóng xạ, pha loãng đồng vị (bao gồm cả RIA) chụp ảnh phóng xạ, kích hoạt nơtron và các phương pháp phân tích dựa trên phản ứng của bức xạ với vật chất.

6.3.3. Xác định diện tích bề mặt của chất rắn

Khi xác định diện tích bề mặt Paneth, người ta đã thừa nhận rằng phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra trên bề mặt của pha rắn thì nhanh hơn nhiều ở bên trong pha rắn. Do vậy, có thể xác định diện tích bề mặt riêng của chất rắn dựa vào tỷ số hoạt độ phóng xạ của chất rắn và hoạt độ dung dịch bão hòa của nó. Ví dụ, để xác định diện tích bề mặt của $PbSO_4$ chúng ta có thể sử dụng ion Pb^{2+} phóng xạ (chẳng hạn $^{212}Pb^{2+}$). Phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra giữa các ion chì ở trong dung dịch và trên bề mặt của $PbSO_4$ như sau:

$$PbSO_4 + {}^{212}Pb^{2+} \rightleftharpoons {}^{212}PbSO_4 + Pb^{2+} \qquad (6.62)$$

Vì không có phản ứng hóa học xảy ra nên phản ứng trao đổi đồng vị xảy ra được là có sự thay đổi entropi pha trộn. Khi sự trao đổi chỉ xảy ra trên bề mặt thì tỷ số hoạt độ phóng xạ của dung dịch và chất rắn được xác định bằng tỷ số giữa các nguyên tử (hoặc ion) trong dung dịch và trên bề mặt của chất rắn:

$$\frac{\text{Hoạt độ phóng xạ của dung dịch}}{\text{Hoạt độ phóng xạ của chất rắn}} = \frac{C.V}{X} \qquad (6.63)$$

Ở đây: X là số các nguyên tử (hoặc ion) trên bề mặt chất rắn;

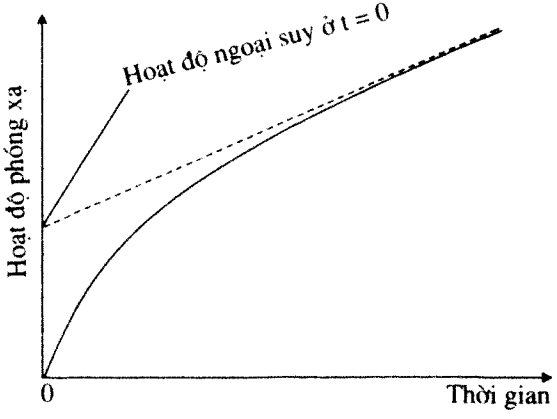
C là nồng độ của dung dịch bão hòa (độ tan của chất rắn);

V là thể tích của dung dịch.

Sau khi nhân X với tiết diện của nguyên tử (hoặc ion) ta sẽ có giá trị diện tích bề mặt riêng được tính theo đơn vị diện tích.

Các nguyên tử (hoặc ion) phóng xạ có thể đi vào bên trong chất rắn nhờ quá trình kết tinh đẳng nhiệt.

Hoạt độ phóng xạ đo được là một hàm của thời gian (hình 6.5).



Hình 6.5. Xác định sự trao đổi bề mặt dựa vào đồ thị.
Sự phụ thuộc của hoạt độ phóng xạ vào thời gian trong trao đổi đồng vị dị thể

Đường cong động học có 2 phần: Một phần tăng nhanh và một phần tăng từ từ. Lúc đầu, sự trao đổi trên bề mặt là nhanh và sau đó là trao đổi chậm (quá trình kết tinh) với pha rắn. Ngoại suy phần tăng nhẹ của đồ thị đến điểm đầu (t = 0) nó sẽ cắt trục tung ở giá trị hoạt độ phóng xạ chỉ có sự trao đổi bề mặt.

Đối với các chất có cấu trúc tinh thể thì chỉ một phần của bề mặt (được gọi là phần bề mặt hoạt động) mới có sự trao đổi với các nguyên tử (hoặc ion) phóng xạ của dung dịch. Bề mặt hoạt động phụ thuộc vào

nhiệt độ. Theo Imre, mối quan hệ giữa tổng bề mặt X và bề mặt hoạt động X^* được biểu diễn bằng biểu thức:

$$X^* = X \cdot e^{E/RT} \tag{6.64}$$

Ở đây, E là năng lượng hoạt hóa của phản ứng trao đổi đồng vị; T là nhiệt độ của quá trình trao đổi.

Diện tích bề mặt tổng cộng X có thể được xác định từ diện tích bề mặt hoạt động ở các nhiệt độ khác nhau theo biểu thức 6.64.

6.3.4. Xác định độ tan của các chất khó tan

Phương pháp chỉ thị phóng xạ rất thuận tiện trong việc xác định độ tan của các chất điện ly và không điện ly trong một dung môi bất kỳ nào. Phương pháp này đặc biệt có giá trị khi xác định độ tan của một chất trong sự có mặt của các chất lạ mà các phương pháp khác không thực hiện được. Cần lưu ý rằng động học của quá trình hòa tan chất phóng xạ và tạo keo có thể ảnh hưởng đến kết quả xác định. Có 3 cách xác định độ tan bằng phương pháp chỉ thị phóng xạ:

+ Cách thứ nhất: Trước hết điều chế hợp chất cần xác định độ tan có chứa đồng vị phóng xạ. Đo hoạt độ phóng xạ riêng I_0 (xung/phút.g) của mẫu. Sau đó, đo hoạt độ I_1 của một lượng xác định m (g) dung dịch bão hòa mẫu nghiên cứu. Độ tan (g/100g dung dịch) của mẫu được xác định theo công thức:

$$S = \frac{I_1.100}{I_0.m} \tag{6.65}$$

Phương pháp này dựa trên việc đo hoạt độ phóng xạ riêng của muối ở cả hai pha rắn và dung dịch. Ví dụ, xác định độ tan của PbS.

Trước hết phải điều chế PbS phóng xạ (^{210}PbS):

$$Pb(NO_3)_2 + {}^{210}Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS\downarrow$$

Đo hoạt độ riêng của kết tủa. Hòa tan kết tủa vào nước, lọc kết tủa để thu lấy dung dịch bão hòa. Đo hoạt độ phóng xạ của dung dịch bão hòa. Từ hoạt độ riêng của kết tủa và hoạt độ của dung dịch bão hòa sẽ tính được nồng độ của dung dịch. Tích số tan của PbS là 10^{-33} nên xác định độ tan bằng phương pháp này có độ nhạy rất cao.

Nếu hoạt độ riêng của chất rắn là a_o, hoạt độ của dung dịch bão hòa là A thì lượng chất rắn đã hòa tan là:

$$m = \frac{A}{a_o} \tag{6.66}$$

+ Cách thứ hai: Xác định trực tiếp nồng độ dung dịch bão hòa của mẫu bằng phương pháp phân tích phóng xạ.

+ Cách thứ ba: Sử dụng phương pháp kết tủa Neiman. Giả sử cần xác định độ tan của muối AB:

Hòa tan a mol một chất có chứa ion A^- vào một thể tích nước xác định. Thêm một lượng nào đó ion A^+ (có chứa A^+ phóng xạ) với hoạt độ I_0 vào dung dịch. Kết tủa AB bằng cách thêm vào dung dịch chất có chứa ion B^-. Lọc thu lấy kết tủa và đo hoạt độ của nó được giá trị I_1. Thể tích nước lọc là V_1.

Thêm a mol chất ban đầu vào phần nước lọc. Lặp lại quá trình kết tủa và tách kết tủa AB. Đo hoạt độ của phần kết tủa thu được lần thứ hai là I_2 và thể tích phần nước lọc lần thứ hai là V_2. Nếu độ tan của muối là x mol/l thì sau lần kết tủa thứ nhất số mol chất AB còn lại trong dung dịch là $x.V_1$ mol có trong kết tủa là $a - x.V_1$. Hoạt độ của kết tủa thu được lần thứ nhất là:

$$I_1 = I_o \cdot \frac{a - x.V_1}{a}$$

Sau kết tủa lần thứ hai, số mol AB còn lại trong dung dịch là $x.V_2$ và số mol AB trong kết tủa là $(a + xV_1 - xV_2)$. Hoạt độ của kết tủa thu được ở lần thứ hai là:

$$I_2 = I_o \cdot \frac{x V_1}{a} \cdot \frac{(a + xV_1 - x V_2)}{(a + xV_1)}$$

Tỷ số hoạt độ của kết tủa thu được ở lần kết tủa thứ nhất và lần kết tủa thứ hai là:

$$\frac{I_1}{I_2} = \beta = \frac{a^2 - x^2 V_1^2}{xV_1 [a + x (V_1 - V_2)]}$$

Như vậy, độ tan (M/L) sẽ là:

$$x = \frac{-aV_1\beta \pm \sqrt{a^2\beta^2 V_1^2 + 4a^2V_1[V_1 + \beta(V_1 - V_2)]}}{2V_1[V_1 + \beta(V_1 - V_2)]}$$

Nếu $V_1 = V_2 = V$, thì:

$$x = \frac{a\sqrt{\beta^2 + 4}}{2V}$$

Độ chính xác của phương pháp này vào khoảng 10%.

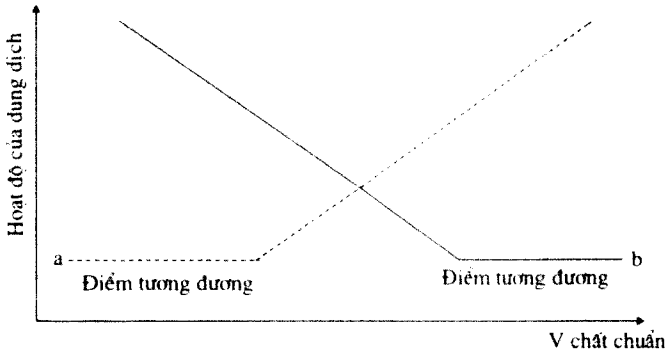
6.3.5. Phương pháp chuẩn độ phóng xạ

Chuẩn độ phóng xạ là phương pháp chuẩn độ hai pha. Điểm tương đương được xác định khi nồng độ phóng xạ không còn xuất hiện ở một pha nào đấy. Phương pháp này cũng được áp dụng khi chất cần xác định và chất chuẩn có thể tạo thành chất kết tủa khó tan hoặc chất dễ dàng được chiết. Trong quá trình chuẩn độ, chất chuẩn được thêm dần vào chất cần phân tích, các pha được hình thành sẽ được tách ra khỏi nhau bằng lọc (với chất kết tủa) hoặc bằng chiết (nếu chất có khả năng dễ được chiết). Xác định hoạt độ phóng xạ của bất kì một trong các pha. Ưu việt chính của phương pháp chuẩn độ phóng xạ là đường cong chuẩn độ thường gồm các đoạn thẳng tuyến tính. Do vậy, chỉ cần vài điểm là có thể vẽ được đường cong chuẩn độ. Đặc tính tuyến tính này cho phép thực hiện chuẩn độ tự động. Chất cần phân tích và chất chuẩn đều có thể được đánh dấu phóng xạ.

Khi kết tủa được hình thành trong quá trình chuẩn độ, đường cong chuẩn độ như sau:

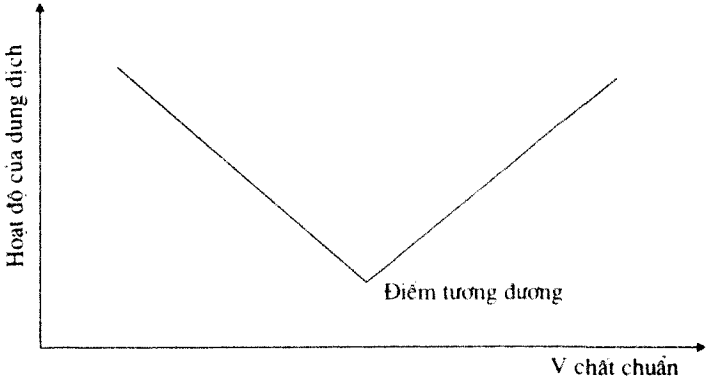
+ Chất chuẩn được đánh dấu phóng xạ: Hoạt độ phóng xạ của dung dịch là hoạt độ nền cho đến điểm tương đương. Sau điểm tương đương, hoạt độ của dung dịch chứa phần dư chất chuẩn sẽ tăng lên (hình 6.6a).

+ Trường hợp chất phân tích được đánh dấu phóng xạ: Hoạt độ của dung dịch sẽ giảm dần cho đến điểm tương đương và sau đó là hoạt độ của phần kết tủa tan trong dung dịch (hình 6.6b).



Hình 6.6. Đường cong chuẩn độ
a) Trường hợp chất chuẩn được đánh dấu phóng xạ;
b) Trường hợp chất phân tích được đánh dấu phóng xạ.

+ Trường hợp chất phân tích và chất chuẩn đều được đánh dấu phóng xạ: Hoạt độ có giá trị cực tiểu ở điểm tương đương (hình 6.7).



Hình 6.7. Đường cong chuẩn độ phóng xạ khi cả hai chất phân tích và chất chuẩn đều được đánh dấu phóng xạ

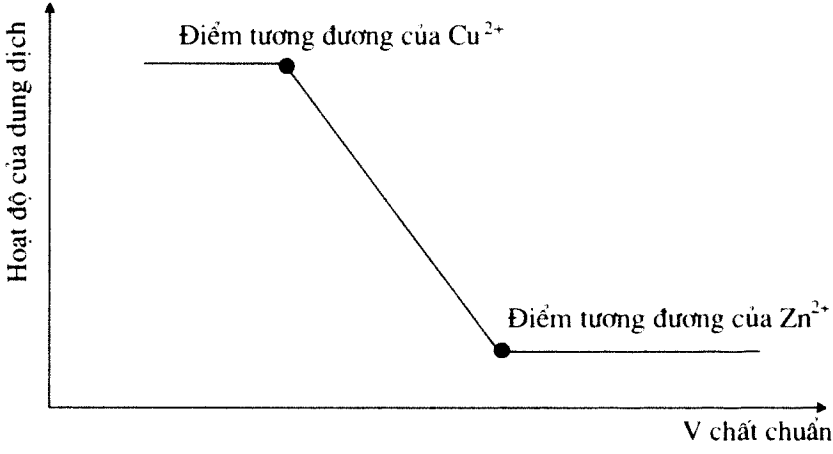
Nếu nguyên tố cần xác định có chứa đồng vị phóng xạ thì hoạt độ của dung dịch sẽ giảm và hoạt độ của phần chiết (trước điểm tương đương) khi thêm thuốc thử và tách loại kết tủa hoặc chiết sẽ tăng. Điểm tương đương được xác định từ đường cong chuẩn độ hoặc từ biểu thức sau đây:

$$V_o = V_1 . I_0 /(I_0 - I_1) \qquad (6.67)$$

Với V_0 là thể tích tương đương của thuốc thử; V_1 là thể tích thuốc thử thêm vào; I_0 là hoạt độ ban đầu của dung dịch và I_1 là hoạt độ của dung dịch sau khi thêm thuốc thử.

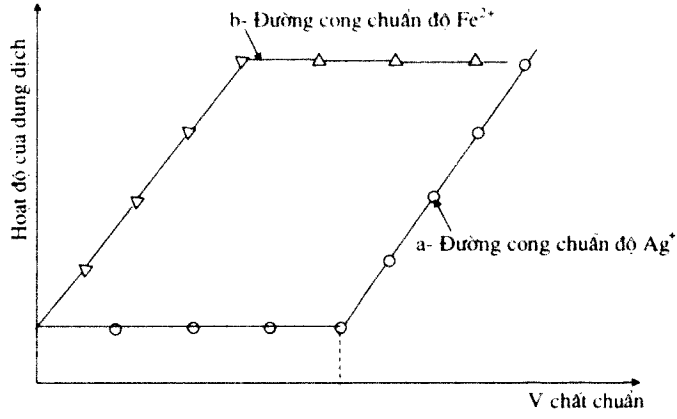
Phương pháp chuẩn độ phóng xạ kết tủa cũng có thể được áp dụng để phân tích đồng thời hai hoặc nhiều chất nếu độ tan của các kết tủa là tương đối khác nhau. Ví dụ, có thể xác định đồng thời ion Cu^{2+} và Zn^{2+} bằng chuẩn độ với $Fe(CN)_6^{4-}$. Ion Zn^{2+} được đánh dấu bằng $^{65}Zn^{2+}$. Độ tan của $Cu_2[Fe(CN)_6$ nhỏ hơn so với $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

Khi chuẩn độ, thêm dung dịch $Fe(CN)_6^{4-}$ vào dung dịch hỗn hợp chứa Cu^{2+} và Zn^{2+}. Đầu tiên $Cu_2[Fe(CN)_6]$ kết tủa, sau đó hoạt độ của dung dịch sẽ không thay đổi. Sau điểm tương đương của kết tủa Cu^{2+}, $Zn_2[Fe(CN)_6]$ sẽ bắt đầu kết tủa và kể từ đó, hoạt độ của dung dịch sẽ giảm dần. Khi đã kết tủa toàn bộ ion Zn^{2+} thì hoạt độ của dung dịch sẽ không thay đổi (giá trị hoạt độ được xác định qua độ tan của $Zn_2[Fe(CN)_6]$. Đường cong chuẩn độ như hình 6.8.



Hình 6.8. Đường cong chuẩn độ phóng xạ của Cu^{2+} và Zn^{2+} với $Fe(CN)_6^{4-}$ và ion Zn^{2+} được đánh dấu bằng $^{65}Zn^{2+}$ [5]

Trong một số trường hợp, các chất phân tích đều là chất phóng xạ. Ví dụ, cần xác định hàm lượng ion SO_4^{2-} và I^- trong dung dịch (hai ion này đều được đánh dấu phóng xạ bằng ^{35}S và ^{131}I). Dung dịch được chuẩn độ bằng $BaCl_2$. Đầu tiên $BaSO_4$ sẽ kết tủa, sau đó hoạt độ của dung dịch sẽ giảm dần cho đến khi đạt được điểm tương đương của ion SO_4^{2-}. Tiếp tục thêm $BaCl_2$ thì hoạt độ vẫn không thay đổi nếu trong



Hình 6.10. Đường cong chuẩn độ Ag^{+} và Fe^{2+} [5]

Ưu điểm của phương pháp chuẩn độ phóng xạ là đơn giản và nhanh. Tuy nhiên, ngày nay phương pháp này ít được dùng vì đã có các thiết bị phân tích đa nguyên tố ra đời (mặc dù các thiết bị này khá đắt tiền).

6.3.6. Phương pháp phân tích pha loãng đồng vị phóng xạ

Trên thực tế, việc xác định chính xác lượng một chất nào đó có trong hỗn hợp các chất (ví dụ hỗn hợp trong tổng hợp hữu cơ hoặc trong hệ hóa sinh) là vô cùng khó khăn. Một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi để giải quyết vấn đề này là kỹ thuật phân tích pha loãng đồng vị. Phương pháp này được dùng cả với việc pha loãng bằng đồng vị bền hoặc đồng vị phóng xạ. Nếu dùng đồng vị bền thì sử dụng máy đo phổ khối lượng, còn dùng đồng vị phóng xạ thì sử dụng máy đo phóng xạ. Phương pháp phân tích pha loãng đồng vị phóng xạ được sử dụng rộng rãi vì nó đơn giản và chi phí thấp.

a) Nguyên lý chung của phương pháp pha loãng đồng vị

Giả sử chất phóng xạ có hoạt độ là A.

$A = \lambda.n$ (n là số hạt nhân phóng xạ, λ hằng số phân rã). Hoạt độ riêng ban đầu (trước khi pha loãng) là a_o:

$$a_o = \frac{\lambda n}{(n+N)} \times \frac{1}{(M/N_A)} \qquad (6.68)$$

Ở đây: N là số nhân không phóng xạ (chất mang); M là khối lượng mol và N_A là số Avogadro.

Nếu thêm vào hệ (pha loãng hệ) N′ hạt nhân không phóng xạ (chất mang) thì hoạt độ tổng cộng của hệ vẫn không thay đổi (hệ kín) nhưng hoạt độ riêng a′ thì giảm đi:

$$a' = \frac{\lambda.n}{(n+N+N')} \times \frac{1}{(M/N_A)} \tag{6.69}$$

Vì hoạt độ tổng cộng vẫn là A nên từ (6.68) và (6.69) ta có:

$$A = \lambda.n = a_o(n+N) = a'(n+N+N') \tag{6.70}$$

từ đây suy ra: $$N' = (n+N)\left(\frac{a_o}{a'} - 1\right) \tag{6.71}$$

Vì n << N nên số hạt nhân phóng xạ có thể bỏ qua. Khi đó:

$$N' = N\left(\frac{a_o}{a'} - 1\right)$$

Lượng chất pha loãng N′ có thể tính được khi biết a_o và a′.

b) Phương pháp pha loãng đồng vị đơn giản

Nguyên lý của phương pháp: Thêm một lượng nhỏ chỉ thị phóng xạ vào dung dịch cần phân tích. Chỉ thị phóng xạ phải có độ sạch về mặt hóa phóng xạ và có cùng dạng hợp chất với hợp chất cần phân tích. Lượng chất chuẩn thêm vào có khối lượng là $(m_o + m_x)$, trong đó m_o là khối lượng của dạng chất chứa đồng vị bền, còn m_x là lượng của dạng chất chứa đồng vị phóng xạ. Hoạt độ riêng của chất thêm vào là a_o. Khuấy đều để được hệ đồng thể. Tách ion cần phân tích (dưới dạng một hợp chất nào đấy) ra khỏi dung dịch. Sau đó làm sạch hợp chất được tách ra. Hiệu suất của phép tách không phải là thông số quan trọng. Hoạt độ riêng của hợp chất được tách ra là a. Nếu bỏ qua lượng đồng vị phóng xạ ($m_x << m_o$) thì lượng chất cần phân tích được tính theo phương trình (6.71) sẽ là:

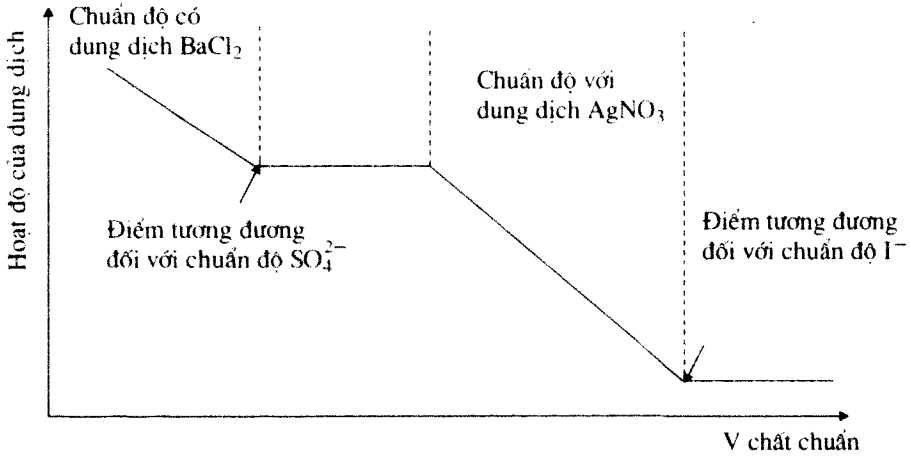
$$m = m_o\left(\frac{a_o}{a} - 1\right) \tag{6.72}$$

Nếu biểu diễn theo cường độ phóng xạ sẽ là:

$$m = m_o\left(\frac{I_o}{I} - 1\right) \tag{6.73}$$

dung dịch đã kết tủa hết ion SO_4^{2-}. Tiếp theo, tiến hành chuẩn độ bằng $AgNO_3$ thì kết tủa AgI sẽ được tạo thành. Hoạt độ của dung dịch sẽ giảm dần cho đến khi đạt điểm tương đương thì hoạt độ sẽ không thay đổi nếu tiếp tục thêm $AgNO_3$.

Chuẩn độ phóng xạ có thể được thực hiện nhờ kết hợp với phép chiết. Trong trường hợp này, ion kim loại cần phân tích được chuẩn độ với chất có thể tạo phức với ion kim loại. Hợp chất phức sẽ được chiết bằng dung môi hữu cơ. Ví dụ, có thể xác định nồng độ ion Zn^{2+} bằng chuẩn độ với dithizon được pha trong clorofooc ($CHCl_3$). Phức của kẽm với dithizon tan được trong clorofooc. Nếu ion Zn^{2+} được đánh dấu bằng $^{65}Zn^{2+}$ thì hoạt độ của pha nước sẽ giảm dần cho đến khi đạt được điểm tương đương và sau đó thì không thay đổi.



Hình 6.9. Đường cong chuẩn độ SO_4^{2-} và ion I^- trong dung dịch hỗn hợp với dung dịch $BaCl_2$ và $AgNO_3$ [5]

Một ví dụ khác về chuẩn độ phóng xạ là xác định hàm lượng Ag^+ trong dung dịch bằng chuẩn độ với dung dịch NaI (dùng $^{129}I^-$ với đồng vị ^{129}I là đồng vị phát β có $T_{1/2} = 1{,}57.10^7$ năm). Nếu cần xác định hàm lượng Fe^{2+} trong dung dịch thì thêm ion phóng xạ $^{55}Fe^{2+}$ vào dung dịch cần phân tích. Chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng dung dịch oxine pha trong clorofooc. Phức của Fe^{2+} sẽ được chiết từ dung dịch lên pha clorofooc.

Như vậy, hoạt độ hoặc cường độ phóng xạ của hợp chất được đánh dấu phóng xạ sẽ được đo ở thời điểm trước và sau khi pha loãng đồng vị. Mức độ pha loãng được xác định bằng tỷ số (m/m_o). Phương pháp này thích hợp nhất đối với các trường hợp phân tích không yêu cầu phép tách định lượng hợp chất nghiên cứu.

c) Phương pháp pha loãng đồng vị ngược

Phương pháp này được dùng để phân tích các chất phóng xạ đặc biệt là với hỗn hợp các chất phóng xạ.

Nguyên lý của phương pháp: Lấy một lượng chất phóng xạ cần phân tích là ($m_o + m_x$). Thêm một lượng m chất không phóng xạ (chất chuẩn) và lượng chất cần phân tích nói trên. Bước tiếp theo tương tự như phương pháp pha loãng đơn giản ở trên. Thường thì $m_x << m_o$ nên ($m_o + m_x$) ≈ m_o nên từ biểu thức (6.72) và (6.73), ta có:

$$m_o = \frac{m}{\frac{a_o}{a} - 1} \tag{6.74}$$

$$m_o = \frac{m}{\frac{I_o}{I} - 1} \tag{6.75}$$

Hoạt độ riêng hoặc cường độ phóng xạ đều được đo ở thời điểm trước và sau khi pha loãng đồng vị. Vì m đã biết nên dễ dàng tính được m_o.

Phương pháp pha loãng đồng vị ngược được dùng trong phân tích vi lượng tức là phân tích độ sạch của các sản phẩm.

d) Phương pháp pha loãng đồng vị phát sinh

Nếu không tồn tại dạng phóng xạ của chất cần phân tích thì không áp dụng trực tiếp được phương pháp pha loãng đồng vị. Trong trường hợp này, trước hết phải cho chất cần phân tích phản ứng với thuốc thử phóng xạ rồi sau đó mới thực hiện phương pháp pha loãng đồng vị ngược.

Ví dụ, A là chất cần phân tích, thuốc thử phóng xạ là B^*, lượng dư của thuốc thử là B^*_m thì các bước phân tích sẽ như sau:

Thực hiện phản ứng hóa học:

$$A + B^* \longrightarrow AB^* + B^*_m \text{ (dư)} \tag{6.76}$$

Thực hiện pha loãng:

$$AB^* + B^*_m + AB \longrightarrow (AB^* + AB) + B^*_m \tag{6.77}$$

Thực hiện phép tách:

$$(AB^* + AB) + B^*_m \longrightarrow (AB^* + AB) \tag{6.78}$$

Hoạt độ riêng của các chất có liên quan cũng được xác định trước và sau khi pha loãng. Từ kết qua đo được sẽ tính ra lượng của AB.

e) Phương pháp pha loãng đồng vị kép

Phương pháp pha loãng đồng vị kép được dùng để xác định lượng m_o của một chất phóng xạ mà lượng này nhỏ đến nỗi không thể xác định được hoạt độ riêng của nó trước khi pha loãng. Trong trường hợp này, lấy 2 mẫu từ chất cần phân tích và pha loãng chúng bằng các đồng vị không phóng xạ với lượng khác nhau là m_1 và m_2 ($m_1 \neq m_2$). Khuấy đều để có được hệ đồng thể. Từ các mẫu đã pha loãng, tiến hành tách lấy các chất có độ sạch cao và đo hoạt độ riêng của mỗi mẫu (a_1 và a_2).

Ta có biểu thức:

$$a_o m_o = a_1 (m_o + m_1) \tag{6.79}$$

và

$$a_o m_o = a_2 (m_o + m_2) \tag{6.80}$$

Từ hai biểu thức này suy ra:

$$a_o = \frac{a_1 a_2 (m_2 - m_1)}{a_2 m_2 - a_1 m_1} \tag{6.81}$$

$$m_o = \frac{a_1 m_1 - a_2 m_2}{a_2 - a_1} \tag{6.82}$$

6.4. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHÓNG XẠ DỰA TRÊN TƯƠNG TÁC CỦA BỨC XẠ VỚI VẬT CHẤT

6.4.1. Nguyên tắc chung

Khi tương tác với vật chất, các bức xạ hạt nhân có thể gây nên những ảnh hưởng khác nhau đến vật chất. Bức xạ có thể được hấp thụ hoặc tán xạ bởi lớp vật chất. Kết quả là các chất bị chiếu xạ có thể phát ra những bức xạ như là các hạt hoặc bức xạ điện từ. Tất cả hiện tượng này cho chúng ta những thông tin về cấu trúc của vật chất. Sự thay đổi cường độ của bức xạ chiếu, loại và năng lượng của bức xạ chiếu, sự phân bố năng lượng của bức xạ chiếu, hoạt độ hoặc cường độ của bức xạ được phát ra có thể được sử dụng để phân tích định tính, định lượng, cấu trúc của các chất.

Các loại bức xạ khác nhau đều được dùng để chiếu xạ. Các bức xạ được phát ra cũng có thể là photon, các hạt mang điện, γ... Sự phát bức xạ là kết quả tương tác của bức xạ tới với hạt nhân, trường hạt nhân, electron của nguyên tử môi trường. Dựa trên bản chất của bức xạ tới và bức xạ được phát ra trong tương tác, người ta phân chia các phương pháp phân tích phóng xạ thành các loại như bảng 6.2.

Thông thường khối lượng và điện tích của các hạt có ảnh hưởng đến quá trình tương tác của bức xạ với vật chất. Vì vậy, việc phân loại ở trên là dựa vào khối lượng của các hạt tới.

Trong mỗi hàng ở bảng 6.2, các hạt được phát ra là như nhau nhưng năng lượng thì khác nhau. Photon hoặc các hạt có vùng năng lượng như nhau sẽ được phát hiện với cùng một phương pháp mà không phụ thuộc vào sự chiếu xạ. Ví dụ, phát ra tia X trong phương pháp huỳnh quang tia X (XRF), chiếu xạ bằng electron là phương pháp EMP (electron microprobe).

Bảng 6.2. Các phương pháp phân tích dựa trên tương tác của bức xạ với vật chất

Quá trình xảy ra	Bức xạ tới			
	Photon	Electron	Nơtron	Ion
Đi qua hoặc hấp phụ	Phương pháp phổ dựa trên độ dài sóng NMR, ESR, IR, NIR, UV		*Hấp phụ nơtron*	
Tán xạ	XRD	EELS LEED RHEED	Tán xạ nơtron SANS Tán xạ không đàn hồi nơtron	RIBS ISS
Phát photon	XANES hoặc NEXAFS EXAFS XRF	EMP	NAA PG-NAA	IMXA IEX PIXE CPINRA CPAA
Phát xạ electron	AES, XPS, UPS	AES, SAM SEM, TEM		
Phát ion	LAMMA	EIID	Phản ứng nơtron (n,ρ), (n,α)	SIMS IMMA CPINRA

Các phương pháp phân tích hạt nhân có liên quan đến tất cả các kỹ thuật đo và phát hiện các bức xạ được phát ra. Các bức xạ có thể được phát ra từ hạt nhân hoặc từ các electron của lớp vỏ nguyên tử. Bức xạ được phát ra từ hạt nhân là kết quả của phản ứng hạt nhân hoặc của sự kích thích hạt nhân. Bức xạ được phát ra từ electron của lớp vỏ là kết quả của sự kích thích electron, sự giải phóng năng lượng kích thích của electron, sự ion hóa nguyên tử (giải phóng electron khỏi nguyên tử). Đặc điểm chung của các phương pháp này là có độ chọn lọc và độ nhạy cao, không cần phá hủy mẫu bằng hóa chất.

6.4.2. Phương pháp phân tích kích hoạt nơtron

Khi nơtron tương tác với vật chất thì quá trình xảy ra đặc trưng nhất là phản ứng hạt nhân và hiện tượng tán xạ. Phương pháp phân tích này dựa trên những đặc tính sau của nơtron:

– Nơtron không mang điện. Tính chất này làm cho nơtron có thể dễ dàng bị bắt bởi các hạt nhân nguyên tử khác. Trừ heli còn tất cả các nguyên tử đều có thể bắt nơtron.

– Nơtron phản ứng với hạt nhân và có thể phân tích đồng thời các nguyên tố nhẹ lẫn nguyên tố nặng.

– Nơtron có momen từ. Phương pháp tán xạ dựa trên phản ứng của nơtron với hạt nhân và với từ trường của vật chất. Kết quả tương tác có thể cho chúng ta thông tin về cả hạt nhân lẫn từ trường.

Phương pháp kích hoạt nơtron được G. Hevesy và H. Levi đề xuất vào năm 1936. Phương pháp kích hoạt nơtron (Neutron Activation Analysis-NAA) dựa trên phản ứng hạt nhân khi mẫu được chiếu xạ bằng nơtron. Tất cả các nguyên tố (trừ heli) đều có các đồng vị phản ứng được với nơtron theo phản ứng (n, γ). Kết quả của phản ứng là xuất hiện các đồng vị phóng xạ. Vì vậy, quá trình này được gọi là quá trình "kích hoạt". Các đồng vị bắt nơtron sẽ có dư một nơtron so với các đồng vị không phóng xạ nên chúng sẽ phân rã bằng cách phát β^-. Vì phổ β^- là liên tục nên việc đo đếm hạt β^- gặp khó khăn, đặc biệt khi mẫu có thành phần phức tạp. Tuy nhiên, phân rã β thường phát tia γ có năng lượng gián đoạn. Năng lượng của bức xạ γ này đặc trưng cho nguyên tố bia và rất thích hợp cho phân tích định tính. Hoạt độ, cường độ của bức xạ γ cho thông tin để phân tích định lượng. Bức xạ γ là kết quả của phân rã phóng xạ và chúng xuất hiện sau khi chiếu xạ.

a) Nguyên lý của phương pháp

Dùng chùm nơtron bắn phá vào mẫu để biến đổi các hạt nhân bền thành các hạt nhân phóng xạ như đã nêu ở trên:

$$ {}^{A}_{Z}X + {}^{1}_{0}n \rightarrow \left({}^{A+1}_{Z}X\right)^{*} \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X + \gamma $$

Đây chính là phản ứng bắt bức xạ (n, γ).

Khi bị kích hoạt nơtron, số hạt nhân phóng xạ được tạo thành và tốc độ phân rã của chúng tỷ lệ với số hạt nhân bền ban đầu. Như vậy, khi phân tích một nguyên tố là đo hoạt độ phóng xạ của mẫu sau khi chiếu xạ mẫu bằng nơtron. Dựa vào hoạt độ này ta xác định được hàm lượng của nguyên tố có trong mẫu theo phương trình:

$$m = \frac{A.M.\lambda}{N_A.\phi.\sigma.\theta.\gamma.\varepsilon.\ (1-e^{-\lambda t_1})\ (1-e^{-\lambda t_3}).e^{-\lambda t_2}} \qquad (6.83)$$

trong đó: A: hoạt độ phóng xạ của đồng vị được tạo thành (Bq);

M: nguyên tử gam của nguyên tố cần xác định;

N_A: số Avogadro;

λ: hằng số phân rã của đồng vị được tạo thành;

ϕ: thông lượng dòng nơtron tới (số nơtron/cm^2.s);

θ: độ phổ biến của đồng vị bền của nguyên tố cần xác định%;

γ: hiệu suất phát γ tại vùng năng lượng quan tâm, %;

ε: hiệu suất ghi của detectơ;

σ: tiết diện bắt nơtron của hạt nhân quan tâm (Barn);

t_1, t_2, t_3: thời gian chiếu xạ, thời gian để nguội và thời gian đo tương ứng;

$(1 - e^{-\lambda t_1})$: là hệ số bão hòa S. Khi $t_1 = 10.\ T_{1/2}$ thì có thể bỏ $e^{-\lambda t_1}$. S = 1 thì số hạt nhân được tạo thành bằng số hạt nhân đem chiếu;

$(1 - e^{-\lambda t_2})$: Thừa số hiệu chỉnh thời gian để nguội;

$(1 - e^{-\lambda t_3})$: Thừa số hiệu chỉnh thời gian đo mẫu.

Thông thường, thời gian chiếu thích hợp được chọn ở trong khoảng $T_{1/2}$ đến $2T_{1/2}$ ($T_{1/2}$ là chu kỳ bán rã của đồng vị phóng xạ). Tuy nhiên nếu $T_{1/2}$ lớn thì không thể thực hiện theo quy tắc trên mà phải khảo sát thời gian chiếu sao cho phù hợp với hàm lượng của từng đối tượng mẫu.

Việc chọn thời gian làm nguội (thời gian kể từ khi dừng chiếu cho đến khi đo hoạt độ của mẫu) cũng hết sức quan trọng. Thời gian làm nguội phù hợp sẽ loại trừ được một số đồng vị nhiễu có trong mẫu.

Thời gian đo: Thời gian đo càng lớn thì sai số trong phân tích càng thấp. Nói chung, nếu thời gian chiếu ngắn thì thời gian đo cũng ngắn. Trong thực nghiệm thường phân tích nhiều mẫu trong một lần chiếu. Vì vậy, nếu thời gian đo quá lớn có thể sẽ làm mất một số đồng vị do chúng đã phân rã trong thời gian chờ đợi.

Về kỹ thuật chọn đồng vị để chiếu: Nên chọn các đồng vị bia mà sản phẩm sau chiếu xạ là đồng vị phóng xạ có $T_{1/2}$ không quá bé và bia có tiết diện bắt nơtron nhiệt lớn. Ngoài ra, độ giàu của đồng vị và hiệu suất phát γ cũng là những yếu tố được quan tâm.

b) Định lượng trong phân tích kích hoạt

Để định lượng nguyên tố trong mẫu phân tích, có thể dựa vào một trong các phương pháp sau:

Phương pháp tuyệt đối: phương pháp này được áp dụng khi không có mẫu chuẩn. Việc tính toán được dựa vào phương trình (6.83) ở trên. Ở phương trình này, việc tính toán hoạt độ A được dựa vào đường cong hiệu suất (đã xác định trước bằng thực nghiệm) của hệ đo:

$$A = \frac{C}{R \times \eta} \qquad (6.84)$$

với: C là tỷ số giữa số đếm tại năng lượng quan tâm và thời gian đo;

R: hiệu suất ghi của detectơ tại một khoảng cách và năng lượng quan tâm;

η: hệ số phân nhánh của tia γ tại năng lượng quan tâm.

Bảng 6.3. Giới hạn phát hiện của phương pháp INAA. Chiếu xạ bằng dòng nơtron nhiệt 1.10^{13} n/cm^2.s [5]

Nguyên tố	Giới hạn phát hiện (μg/g)	Nguyên tố	Giới hạn phát hiện (μg/g)	Nguyên tố	Giới hạn phát hiện (μg/g)
Eu	$2 . 10^{-6}$	Sm	$3 . 10^{-4}$	Mo	$5 . 10^{-3}$
Dy	$2 . 10^{-6}$	Na	$4 . 10^{-4}$	Ru	$5 . 10^{-3}$
In	$5 . 10^{-6}$	Cu	$4 . 10^{-4}$	Te	$5 . 10^{-3}$
Lu	$2 . 10^{-5}$	Ga	$4 . 10^{-4}$	Ce	$5 . 10^{-3}$

Ir	2.10^{-5}	Ta	4.10^{-4}	Nd	5.10^{-3}
Ho	2.10^{-5}	Y	5.10^{-4}	Pt	5.10^{-3}
Re	2.10^{-5}	U	5.10^{-4}	Ag	6.10^{-3}
Mn	3.10^{-5}	P	1.10^{-3}	Hg	7.10^{-3}
Al	5.10^{-5}	Co	1.10^{-3}	Cr	1.10^{-2}
V	5.10^{-5}	Gd	1.10^{-3}	Sn	1.10^{-2}
Sc	1.10^{-4}	Er	1.10^{-3}	Pb	1.10^{-2}
As	1.10^{-4}	Hf	1.10^{-3}	Zr	2.10^{-2}
I	1.10^{-4}	Os	1.10^{-3}	Bi	2.10^{-2}
La	1.10^{-4}	Cl	2.10^{-3}	Mg	3.10^{-2}
Pr	1.10^{-4}	Ni	2.10^{-3}	Sr	3.10^{-2}
Tm	1.10^{-4}	Rb	2.10^{-3}	Tl	3.10^{-2}
Yb	1.10^{-4}	Cs	2.10^{-3}	Si	5.10^{-2}
Br	2.10^{-4}	Zn	2.10^{-3}	Ca	1.10^{-2}
W	2.10^{-4}	Ge	2.10^{-3}	S	2.10^{-2}
Au	2.10^{-4}	Se	2.10^{-3}	Fe	5.10^{-2}
Sb	2.10^{-4}	Cd	2.10^{-3}	Nb	5.10^{-2}
Tb	2.10^{-4}	Ba	3.10^{-3}		
Pd	3.10^{-4}	K	14.10^{-3}		

Những nguyên tố không phân tích được bằng NAA là: H, He, Li, Be, C, N, O, F, Ne, Ar, Ti, Kr, Tc, Rh, Xe, Pm, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa.

Phương pháp tương đối: Nguyên tắc chung là mẫu phân tích và mẫu chuẩn được chuẩn bị giống nhau và thực hiện quá trình chiếu, làm nguội, đo như nhau. Phương pháp này loại bỏ được nhiều sai số. Hàm lượng nguyên tố được tính theo biểu thức:

$$M_x = M_c \frac{M_c}{M_x} \cdot \frac{S_{xo}}{S_c} \qquad (6.85)$$

trong đó: M_x, M_c: hàm lượng nguyên tố trong mẫu phân tích và trong mẫu chuẩn;

m_x, m_c: khối lượng mẫu phân tích và mẫu chuẩn;

S_{xo}, S_c: diện tích đỉnh (số đếm) của mẫu phân tích và mẫu chuẩn tại cùng một đỉnh năng lượng.

c) Kỹ thuật phân tích kích hoạt nơtron

- Phân tích kích hoạt nơtron dụng cụ

(Instrumental Neutron Activation Analysis – INAA)

Kỹ thuật phân tích này không cần xử lý mẫu mà phân tích trực tiếp bằng thiết bị đo. Phương pháp này thuận tiện khi tỷ số hoạt độ giữa phông và nguyên tố quan tâm thấp, cũng như không có sự trùng hợp hoặc sai khác rất ít giữa chu kì bán rã, năng lượng bức xạ của nguyên tố cần phân tích với thành phần nền. Phương pháp được tiến hành qua các bước:

+ Lựa chọn phản ứng hạt nhân.

+ Chọn nguồn nơtron.

+ Chuẩn bị mẫu phân tích và mẫu chuẩn.

+ Chiếu xạ nơtron.

+ Để nguội.

+ Đo hoạt độ phóng xạ.

+ Tính toán và xử lý kết quả.

- Phương pháp phân tích kích hoạt nơtron có xử lý mẫu

(Radiochemical NAA hay RNAA)

Trong phương pháp này, mẫu được xử lý hóa học để tách và làm giàu đồng vị. Việc xử lý mẫu có thể được thực hiện trước hoặc sau khi chiếu xạ. Mục đích xử lý để tách loại các nguyên tố cản trở phép phân tích và làm giàu nguyên tố cần phân tích.

6.5. ỨNG DỤNG ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ TRONG CÔNG NGHIỆP

Các thiết bị, máy móc công nghiệp thường có kích thước lớn, nên phương pháp kiểm tra các quá trình xảy ra ở trong đó cần phải có độ nhạy cao. Phương pháp sử dụng đồng vị phóng xạ đáp ứng tốt yêu cầu trên vì độ nhạy phát hiện của nó cực kỳ cao. Một đặc điểm nữa là các quá trình công nghiệp thường xảy ra trong hệ kín, nên việc tiếp cận trực tiếp với các vật liệu là rất khó khăn và trong một số trường hợp là không thể

thực hiện được. Như vậy, phương pháp kiểm tra yêu cầu là không được mở thiết bị hoặc làm ảnh hưởng đến quá trình vận hành của thiết bị. Các thông tin định tính cũng như định lượng của quá trình được xem như xảy ra trong "hộp đen".

Một yêu cầu quan trọng khác của phương pháp kiểm tra quá trình công nghiệp phải là phương pháp kiểm tra nhanh, vì nếu như quá trình bị dừng lại lâu, sẽ gây thiệt hại về tài chính cho doanh nghiệp. Phương pháp chỉ thị phóng xạ đáp ứng được các yêu cầu trên và có thể kiểm tra được một lượng lớn chất cần nghiên cứu.

6.5.1. Nguyên tắc, phân loại và độ nhạy của kỹ thuật chỉ thị phóng xạ

Các đồng vị phóng xạ được dùng làm chỉ thị phóng xạ thường có khối lượng rất thấp (cỡ 10^{-6} gam) nhưng lại có độ phóng xạ lớn nên dễ phát hiện và thời gian phát hiện lại rất nhanh. Việc dùng chỉ thị phóng xạ không làm ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu nghiên cứu. Bức xạ được đo bằng máy đo đặc ở ngoài thiết bị công nghiệp.

Yêu cầu cơ bản để đánh dấu phóng xạ là tốc độ khối lượng của đồng vị phóng xạ phải khác biệt với tóc độ khối lượng của vật liệu cần khảo sát ở mỗi một pha của dòng.

$$S(xA, yA^*) \begin{cases} \nearrow Z'\ (x'A, y'A^*) \\ \searrow Z''\ (x''A, y''A^*) \end{cases}$$

$$x'/x = y'/y \ ; \ x''/x = y''/y$$

Ở đây:

x, x', x'' là số nguyên tử của vật liệu khảo sát ở hệ s, z', z";

y, y', y'' là số nguyên tử đồng vị phóng xạ ở hệ s, z', z";

A là loại nguyên tử của vật liệu khảo sát (không phóng xạ);

A^* là loại nguyên tử của chất chỉ thị (có tính phóng xạ).

Lý tưởng nhất để làm chỉ thị phóng xạ là đồng vị phóng xạ của vật liệu cần nghiên cứu. Tuy nhiên, trên thực tế không phải tất cả các nguyên tố đều có đồng vị phóng xạ đáp ứng được yêu cầu của phương pháp kiểm tra. Vì vậy, cách tốt nhất là gắn nguyên tử phóng xạ vào trong phân tử làm chỉ thị phóng xạ. Việc đánh dấu bằng phương pháp hóa học là cần thiết khi vật liệu nghiên cứu có tham gia phản ứng hóa học hoặc tham gia quá trình chuyển pha. Khi nghiên cứu những quá trình vật lý (ví dụ như nghiên cứu tốc độ dòng) thì có thể dùng phương pháp đánh dấu vật lý vì ở đây những tính chất của vật liệu nghiên cứu không bị ảnh hưởng bởi đặc trưng hóa học mà là đặc trưng vật lý.

Mối quan hệ giữa hoạt độ của đồng vị phóng xạ và tốc độ đếm của máy đo được biểu diễn bằng phương trình:

$$I = 2{,}22.10^6 . A . \sigma . \eta . \text{(số đếm/phút)} \qquad (6.86)$$

Ở đây:

I : tốc độ đếm;

A : hoạt độ của đồng vị đánh dấu (μ Ci);

σ : số đếm hoạt gama/phân rã;

η : hiệu suất đo tổng cộng với $\eta = f . \xi . G$;

(f : hệ số tự hấp thụ, ξ : hiệu suất đếm, G : hệ số góc).

6.5.2. Đồng vị phóng xạ dùng làm chất đánh dấu trong nghiên cứu lượng vết công nghiệp

Cần quan tâm đến đặc trưng hạt nhân đồng vị phóng xạ là thời gian bán rã của đồng vị và năng lượng của bức xạ được phát ra. Khi đo hoạt độ phóng xạ ở ngoài thiết bị công nghiệp thì chọn đồng vị phóng xạ phát gama có năng lượng > 300 KeV là thích hợp. Khi chọn đồng vị phóng xạ làm chỉ thị phải chú ý đến tính đơn giản của phương pháp điều chế chúng (thường là thực hiện phản ứng hạt nhân trong lò phản ứng như phản ứng (η, γ). Ngoài ra, cũng cần quan tâm đến tính chất vật lý và hóa học của đồng vị phóng xạ sẽ sử dụng làm chất chỉ thị. Dưới đây là một số đồng vị thường được sử dụng.

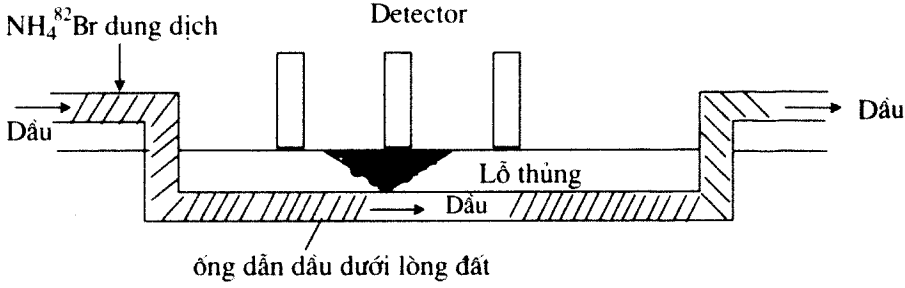
Bảng 6.4. Những đồng vị phóng xạ được dùng để nghiên cứu trong công nghiệp [5]

Đồng vị	Chu kỳ bán rã	Năng lượng của bức xạ γ (KeV)	Lĩnh vực ứng dụng
Na-24	15 giờ	1370	Hạt rắn
K-42	12 giờ	1520	Hạt rắn
Sc-46	84 ngày	890	Hạt rắn (như công nghiệp silicat)
Cr-51	28 ngày	323	Kim loại và hợp kim
Mn-56	2,6 giờ	1360	Kim loại và hợp kim
Fe-59	45 ngày	1100	Kim loại sắt
Cu-64	13 giờ	510	Kim loại và hợp kim
Zn-65	245 ngày	1100	Kim loại và hợp kim
Br-82	36 giờ	780	Nước suối
I-131	8 ngày	360	Halogen hóa
Rb-86	19 ngày	1080	Hạt rắn
Ag-110m	253 ngày	660	Kim loại và hợp kim
La-140	40 giờ	1600	Hạt rắn (như công nghiệp silicat)
Au-198	2,7 ngày	412	Hạt rắn (như chất keo)
Hg-203	47 ngày	279	Điện phân thủy ngân
Kr-85	10 năm	510	Chất khí

6.5.3. Phương pháp phát hiện lỗ thủng

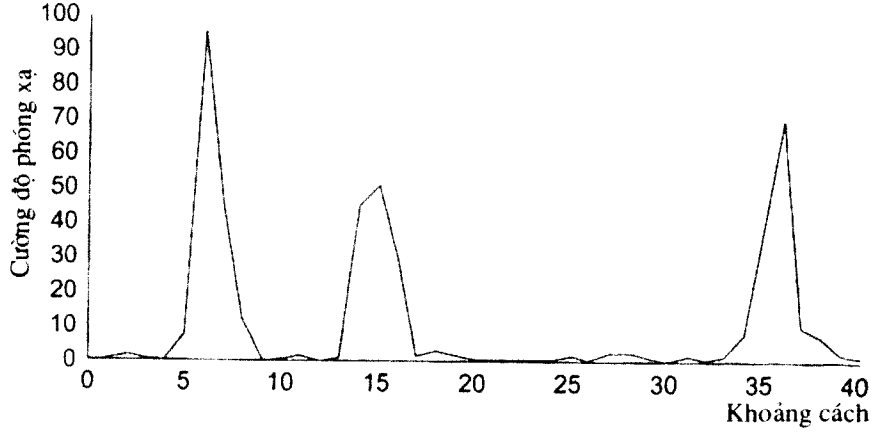
Trong số các yêu cầu phát hiện lỗ thủng, thì yêu cầu phát hiện lỗ thủng của các ống dẫn dầu là quan trọng nhất. Các ống dẫn dầu thường được chôn ở dưới đất. Trong phương pháp tìm lỗ thủng của ống dẫn dầu, người ta bơm dung dịch $NH_4{}^{82}Br$ cùng với dầu vào ống dẫn ở một trạm xăng dầu nào đó. Dung dịch này trộn lẫn và chuyển dịch cùng với dầu

trong đường ống. Nếu ống dẫn bị thủng thì dầu sẽ thấm ra lớp đất xung quanh. Khi đó $NH_4{}^{82}Br$ cũng sẽ được hấp phụ lên lớp đất xung quanh lỗ thủng. Với detector phù hợp sẽ phát hiện được vùng có chứa đồng vị Br-82 ở trên và nhờ đó mà xác định được nơi ống dẫn dầu bị thủng.



Hình 6.11. Phát hiện lỗ thủng trên ống dẫn dầu [5]

Trước đây, người ta phát hiện lỗ thủng của ống dẫn dầu bằng cách mang detector đi đo dọc theo đường ống dẫn dầu. Với phương pháp này phải sử dụng đồng vị phóng xạ có hoạt tính phóng xạ cao (10 ÷ 100 GBq). Ngày nay người ta dùng detector gọi là "Detectơ con lợn". Cho detector này vào trong ống dẫn dầu. Nó vừa đo hoạt độ phóng xạ lẫn đo khoảng cách. Vẽ đồ thị số đếm phụ thuộc vào khoảng cách sẽ có thông tin vùng ống dẫn bị thủng. Với kỹ thuật này chỉ cần dùng chỉ thị phóng xạ có hoạt độ 1 ÷ 10 GBq.



Hình 6.12. Sự phụ thuộc của số đếm vào khoảng cách lỗ thủng của ống dẫn dầu

6.5.4. Phương pháp xác định tốc độ dòng chảy

Việc xác định tốc độ dòng của các chất là một nhiệm vụ đo quan trọng trong công nghiệp hóa học. Việc xác định tốc độ dòng đều dựa trên nguyên lý cơ học (tốc độ quay của cánh quạt) đòi hỏi sự hiệu chỉnh chính xác. Tất cả nhiệm vụ này có thể thực hiện được bằng kỹ thuật chỉ thị phóng xạ. Ưu việt lớn nhất của phương pháp này là xác định được tốc độ dòng tức thời. Khác biệt với các phương pháp khác là để xác định được tốc độ dài cần phải xác định được tiết diện của dòng chảy. Trong công nghệ hóa học, không phải trường hợp nào cũng xác định được chính xác tiết diện dòng chảy vì nhiều trường hợp tiết diện dòng chảy bị thay đổi do có kết tủa lắng đọng hoặc tạo bọt làm cho thể tích chất lỏng không còn chính xác. Trong trường hợp dòng chảy gồm nhiều pha chuyển động đồng thời thì tốc độ dòng của mỗi pha riêng biệt có thể được xác định bằng kỹ thuật chỉ thị phóng xạ. Ví dụ, bột được chuyển dịch bằng dòng khí nén thì có thể đánh dấu riêng biệt pha khí và pha rắn.Trường hợp chuyển dịch nước huyền phù của một chất nào đó thì đánh dấu riêng biệt nước và các hạt huyền phù.

Nguyên tắc của phương pháp xác định tốc độ dòng bằng chỉ thị phóng xạ là đo tốc độ pha loãng của chỉ thị phóng xạ được đưa vào ống. Hoạt độ tổng cộng của chỉ thị đưa vào có mối liên hệ với thể tích và nồng độ của chỉ thị phóng xạ:

$$A = V.a \tag{6.86}$$

Quá trình pha loãng chỉ thị phóng xạ được mô tả như là tích phân nồng độ chất phóng xạ qua tiết diện và độ dài như sau.

$$V.a = \iint a_t(K,L)dK.dL \tag{6.87}$$

Nếu thay $v = dL/dt$ hay $dL = v.dt$ với v là tốc độ tuyến tính và thay dL vào (6.87), ta có:

$$V.a = \iint a_t(K,L)dK.v.dt \tag{6.88}$$

Tách tích phân này theo tích phân tiết diện và thời gian thì:

$$V.a = \int v.dK \int a_t.dt \tag{6.89}$$

và $\int v.dK$ chính là tốc độ chảy cần xác định.

$$\int v.dK = Q$$

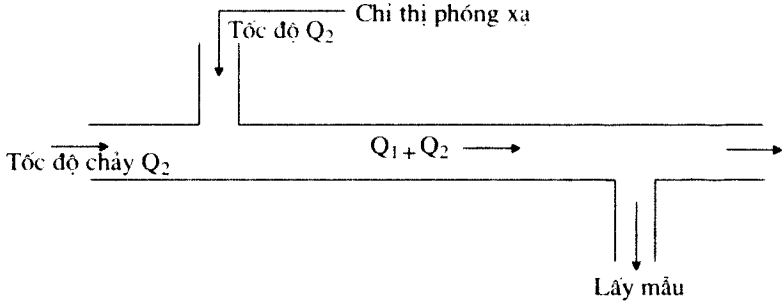
Vậy: $$V.a = Q . \int a_t.dt$$

$$Q = V.a = \int a_t.dt \quad (6.90)$$

Về mặt kỹ thuật, phép xác định gồm các công việc:

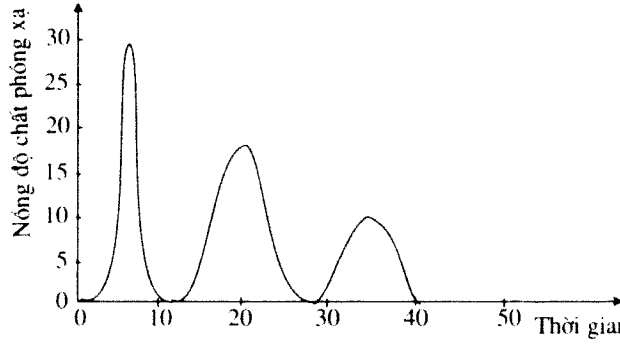
- Bơm chỉ thị phóng xạ vào một vị trí nào đó của ống phản ứng;

- Đặt detector ở các vị trí khác nhau của ống phản ứng để đo cường độ phóng xạ của chất chỉ thị.



Hình 6.13. Sơ đồ bơm chỉ thị phóng xạ vào ống phản ứng [5]

Sự phân tán chất phóng xạ được mô tả trên hình 6.14. Khoảng cách trộn chỉ thị phóng xạ thích hợp là 100.D (với D là đường kính của ống). Máy đo phóng xạ phải đặt ngoài khoảng cách trộn. Trước khi bơm chỉ thị phóng xạ, cần xác định hoạt độ, nồng độ, thể tích của nó cũng như sự phụ thuộc của hoạt độ vào tốc độ đếm.



Hình 6.14. Sự thay đổi nồng độ chất chỉ thị phóng xạ theo thời gian

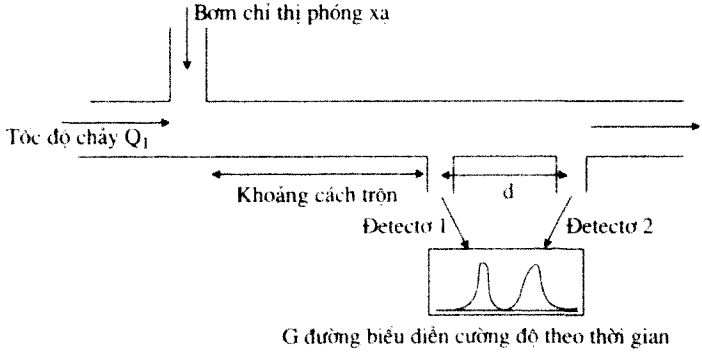
Trong phương pháp xác định tốc độ dòng tức thời, nếu xác định được tiết diện dòng chảy thì có thể xác định được tốc độ dài bằng chỉ thị phóng xạ. Phương pháp này được gọi là *"đỉnh đối đỉnh"* và có ý nghĩa rất quan trọng về mặt thực tiễn trong việc hiệu chỉnh lưu lượng dòng chảy.

Trong phương pháp này, người ta bơm liên tục chỉ thị phóng xạ vào và đặt 2 detector ở hai vị trí khác nhau ở ngoài khoảng cách trộn. Tốc độ dài của chất được tính bằng biểu thức:

$$v = \frac{L_2 - L_1}{t_2 - t_1} \tag{6.91}$$

$(L_2 - L_1)$ là khoảng cách giữa 2 detector;

t_2, t_1 là thời gian có các peak cường độ phóng xạ.



Hình 6.15. Xác định tốc độ dài bằng phương pháp "đỉnh đối đỉnh" với hai detector

Trên thực tế thường có các yêu cầu sau đây:

Xác định tốc độ dòng tức thời: Kiểm tra tốc độ dòng của hệ thống thông gió; xác định mức độ tiêu thụ nước làm lạnh trong nhà máy lọc dầu và trong nhà máy nhiệt điện; xác định tốc độ dòng nước thải trong các nhà máy công nghiệp; xác định tốc độ chuyển dịch các hạt trong ống lò hơi của nhà máy xi măng...

Xác định tốc độ dài: Xác định tốc độ dòng hạt chất rắn chuyển động trong lò nung hình trụ của nhà máy xi măng.

Ngoài các ứng dụng nêu trên, các đồng vị phóng xạ còn được ứng dụng để chiếu xạ bảo quản thực phẩm, hoa quả; chiếu xạ khử trùng các thiết bị y tế...

Tài liệu tham khảo

1. Huỳnh Văn Trung, Đỗ Quý Sơn (2007)
   Hóa phóng xạ.
   Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
2. An. N. Nesmeyanov (1974)
   Radiochemistry.
   Mir. Publishers, Moscow.
3. Gregory Choppin, Jan-Olov Liljenzin, Jan Rydberg,
   Christian Ekberg (2013)
   Radiochemistry and Nuclear Chemistry.
   Elsevier.
4. Zeev Karpas (2015)
   Analytical Chemistry of Uranium.
   CRC Press. Taylor & Francis Group. LLC.
5. Zózsef Kónya, Noémi M. Nagy (2012)
   Nuclear and radiochemistry.
   Elsevier.
6. Water D. Loveland, David J.Morrissey, Glenn T. Seaborg (2006)
   Modern Nuclear Chemistry.
   John Wiley & Sons, INC Publication.